



INFLUÊNCIA DE UM GRADIENTE DE VISCOSIDADE NA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA

Nathália de Almeida Leite da Silva

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos
Oswaldo Esteves Barcia

Rio de Janeiro
Agosto de 2016

INFLUÊNCIA DE UM GRADIENTE DE VISCOSIDADE NA IMPEDÂNCIA
ELETRO-HIDRODINÂMICA

Nathália de Almeida Leite da Silva

TESE 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 DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

Prof. José da Rocha Miranda Pontes, D.Sc.

Prof. Norberto Mangiavacchi, Ph.D.

Prof. Marcelo Borges Mansur, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
AGOSTO DE 2016

Silva, Nathália de Almeida Leite da

Influência de um Gradiente de Viscosidade na Impedância Eletro-hidrodinâmica/Nathália de Almeida Leite da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVII, 142 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 94 – 97.

1. Eletrodo. 2. Disco. 3. Rotatório. I. Mattos, Oscar Rosa *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Agradeço primeiramente a Deus, por me proporcionar a oportunidade de estar concluindo meus estudos, agradeço também a minha família e amigos, pelo apoio durante este trajeto e, em especial e com grande carinho, agradeço aos meus professores e orientadores, pela dedicação, apoio e paciência que me foram dedicados durante estes anos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DE UM GRADIENTE DE VISCOSIDADE NA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA

Nathália de Almeida Leite da Silva

Agosto/2016

Orientadores: Oscar Rosa Mattos
Oswaldo Esteves Barcia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho foi desenvolvido com objetivo de dar continuidade aos estudos referentes a dissolução anódica do ferro em meio ácido de sulfato no domínio da sobre-tensão de concentração, realizados no grupo de corrosão do LNDC/PEMM/UFRJ. Nesse sentido, foi realizado o cálculo da impedância eletro-hidrodinâmica utilizando o acoplamento entre as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa. Inicialmente, o cálculo da impedância eletro-hidrodinâmica foi feito considerando-se que não havia relaxação da viscosidade. Dessa forma, a impedância eletro-hidrodinâmica foi obtida considerando-se somente o acoplamento existente no estado estacionário. Posteriormente, foi levado em conta a relaxação da viscosidade no cálculo da impedância eletro-hidrodinâmica. Os resultados obtidos foram comparados com resultados obtidos experimentalmente e apresentaram uma excelente concordância.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INFLUENCE OF A VISCOSITY GRADIENT IN THE
ELECTRO-HYDRODYNAMIC IMPEDANCE

Nathália de Almeida Leite da Silva

August/2016

Advisors: Oscar Rosa Mattos
Oswaldo Esteves Barcia

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work was developed aiming to continue the studies on the anodic dissolution of iron in sulfate acid medium at the concentration overvoltage domain carried out by the LNDC/PEMM/UFRJ corrosion group. It was possible to calculate the electrohydrodynamic impedance using the hydrodynamic equations and mass transport coupling. At first, electro-hydrodynamic calculation was performed considering that there was no relaxation viscosity. In this way, the electrohydrodynamic impedance calculation occurred as done considering only the existing coupling at steady state. Later, viscosity relaxation was taken into account, for the calculation of electrohydrodynamic impedance. The results were compared with experimental results and showed excellent concordance.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Símbolos	xiii
Lista de Abreviaturas	xvii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
3 Desenvolvimento das Equações Envolvidas no Problema	11
3.1 Hidrodinâmica	11
3.1.1 Hidrodinâmica Estacionária	15
3.1.2 Hidrodinâmica Não Estacionária	17
3.2 Transporte de Massa	21
3.2.1 Transporte de Massa Estacionário	25
3.2.2 Transporte de Massa Não Estacionário	27
3.3 Cálculo da Impedância Eletro-hidrodinâmica	36
4 Resultados e Discussões	42
4.1 Resultados Estacionários	42
4.1.1 Resultados da Hidrodinâmica	42
4.1.2 Perfis de Concentração	50
4.1.3 Perfis de Viscosidade	57
4.2 Resultados Não Estacionários Obtidos Quando Não Há Relaxação da Viscosidade	58
4.2.1 Função de Transferência Hidrodinâmica	59
4.2.2 Impedância de Concentração (Impedância de Difusão)	65
4.2.3 Função de Transferência de Massa	74
4.2.4 Impedância Eletro-hidrodinâmica	77

4.3	Resultados Não Estacionários Obtidos Quando Há Relaxação da Viscosidade	79
4.3.1	Função de Transferência Hidrodinâmica	79
4.3.2	Impedância de Concentração (Impedância de Difusão)	81
4.3.3	Função de Transferência de Massa	85
4.3.4	Impedância Eletro-hidrodinâmica	88
5	Conclusões	92
	Referências Bibliográficas	94
A	Trabalhos Futuros	98
B	Desenvolvimento Detalhado das Equações	99
B.1	Hidrodinâmica	99
B.1.1	Hidrodinâmica Estacionária	104
B.1.2	Hidrodinâmica Não Estacionária	106
B.2	Transporte de Massa	112
B.2.1	Transporte de Massa Estacionário	115
B.2.2	Transporte de Massa Não Estacionário	119
C	Sumário de Equações	137
D	Algoritmo da Integração Numérica de Integrais Duplas	141

Lista de Figuras

3.1	Disco rotatório	12
4.1	Perfis hidrodinâmicos estacionários das velocidades nas direções radial (F), azimutal (G) e axial (H) obtidos com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7	43
4.2	Perfil de F nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7	43
4.3	Perfil de G nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7	44
4.4	Perfil de H nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7	45
4.5	Derivadas de F ($dF/d\xi$) obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7	46
4.6	Perfil de F obtido com $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000	46
4.7	Perfil de G obtido com $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000	47
4.8	Perfil de H obtido com $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000	47
4.9	Perfil de F nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4$ e 7 , utilizando o perfil de viscosidade proposto por Barcia et al. em 2008 [1] e o perfil proposto por Barcia et al. em 1992 [2].	49
4.10	Perfil de G nas vizinhanças do eletrodo obtido com $\nu^*(0) = 4$ e 7 e, $Sc = 2000$, utilizando o perfil de viscosidade proposto por Barcia et al. em 2008 [1] e o perfil proposto por Barcia et al. em 1992 [2].	49
4.11	Perfil de H nas vizinhanças do eletrodo obtido com $\nu^*(0) = 4$ e 7 e, $Sc = 2000$, utilizando o perfil de viscosidade proposto por Barcia et al. em 2008 [1] e o perfil proposto por Barcia et al. em 1992 [2].	50
4.12	Perfil de $\bar{\theta}$ obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7 utilizando o perfil de viscosidade dado por 4.1.	52
4.13	Perfil de $\bar{\theta}$ nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 2$ e 4 utilizando o perfil de viscosidade dado por 4.1.	52
4.14	Perfil de $\bar{\theta}$ nas vizinhanças do eletrodo obtido $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 utilizando o perfil de viscosidade dado por 4.1.	55

4.15	Perfil de viscosidade obtido com o perfil proposto por Barcia et al. em 2008 [1] e com o perfil proposto por Barcia et al. em 1992 [2] considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4$ e 7	57
4.16	Amplitude e Fase de Z_{HD} obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7	61
4.17	Amplitude e Fase de Z_{HD} com $\nu^*(0) = 7$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000	63
4.18	Amplitude e Fase de Z_{HD} obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.1 (—) e o perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.4 (- - - -).	64
4.19	Amplitude e Fase da impedância de difusão obtida com $\nu^*(0) = 1$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000	67
4.20	(a) Diagrama de Nyquist da Impedância de difusão obtidas com $\nu^*(0) = 1$ e $Sc = 1000, 2000$, e 3000 . (b) Amplificação da região onde se observa maiores diferenças no gráfico de (a).	68
4.21	Amplitude e Fase da impedância de difusão obtida com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 2, 4$, considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1.	69
4.22	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 2, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1.	70
4.23	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtidas com $Sc = 2000$, $\nu^*(0) = 1, 2, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1.	73
4.24	Amplitude e Fase da função de transferência de massa obtida com $\nu^*(0) = 4, 7$, $Sc = 2000$ e visc. estacionária e, com $\nu^*(0) = 1$ (visc. constante).	75
4.25	Amplitude e Fase da função de transferência de massa obtida com $\nu^*(0) = 7$, $Sc = 1000, 2000$ e 3000 e visc. estacionária.	77
4.26	Amplitude e Fase da impedância eletro-hidrodinâmica obtida com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7	78
4.27	Amplitude e Fase de Z_{HD} obtida com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 5$ utilizando o perfil de viscosidade flutuante dado pela Eq. ?? com $k = 0, 3$	80
4.28	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtidas com $Sc = 2000$, $\nu^*(0) = 1$ e 5 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 1$ e 5	82
4.29	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtidas com $Sc = 2000$, $\nu^*(0) = 1$ e 5 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 1$ e 5	82

4.30	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 2$	83
4.31	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1; 1, 5$ e 4 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 10$	84
4.32	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 2$	84
4.33	Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1; 1, 5$ e 4 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 10$	85
4.34	Amplitude e Fase de Z_C com $\nu^*(0) = 5$, $Sc = 2000$ e $k = 0, 1, 0, 3$ e $0, 5$	86
4.35	Amplitude e Fase de Z_C com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 5$ e 1 com relaxação ($k = 0, 3$) e sem relaxação da viscosidade.	87
4.36	Amplitude e Fase de Z_C com $\nu^*(0) = 4, 5, 6, 7$, $Sc = 2000$ e $k = 0, 5$	88
4.37	Amplitude e Fase da Imp. EHD com $\nu^*(0) = 5$, $Sc = 2000$ e $k = 0, 0$ e $0, 5$	89
4.38	Amplitude e Fase da Imp. EHD com $\nu^*(0) = 5$, $Sc = 2000$ e $k = 0, 3$	90

Lista de Tabelas

4.1	Primeiro termo que compõe a Eq. 4.5 obtido considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7	53
4.2	Segundo termo que compõe a Eq. 4.5 obtido considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7	53
4.3	Terceiro termo que compõe a Eq. 4.5 obtido considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7	54
4.4	Valores referentes a $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$ obtidos em função de $\nu^*(0)$, considerando $Sc = 1000$ e $Sc = 2000$	55
4.5	$f'(0, p)/f'(0, 0)$ e $g'(0, p)/g'(0, 0)$ em coordenadas polares vs. frequência adimensional p , obtidos em 2014 e resultados obtidos por Tribollet e Newman em 1983 [3] considerando a viscosidade constante e igual a 1.	59
4.6	Z_{HD} em função de p obtidos com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7	60
4.7	Z_{HD} em função de p obtidos com $\nu^*(0) = 7$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000	62
4.8	Variação da impedância de difusão <i>versus</i> $pSc^{1/3}$ obtida por Leite et al. em 2014 [4] considerando $Sc = 1000$ e viscosidade constante e, resultados obtidos por Tribollet e Newman em 1983 [3].	65

Lista de Símbolos

$(Z_C)_1$	parte real da função de transferência convectiva, p. 40
$(Z_C)_2$	parte imaginária da função de transferência convectiva, p. 40
$(Z_{EHD})_1$	parte real da impedância eletro-hidrodinâmica, p. 40
$(Z_{EHD})_2$	parte imaginária da impedância eletro-hidrodinâmica, p. 40
$(Z_{HD})_1$	parte real da função de transferência hidrodinâmica, p. 39
$(Z_{HD})_2$	parte imaginária da função de transferência hidrodinâmica, p. 39
A	constante de integração, p. 71
B	constante, p. 72
C	concentração da espécie eletroativa (mol/cm^3), p. 21
D	coeficiente de difusão (cm^2/seg), p. 21
F	velocidade estacionária adimensional na direção radial, p. 16
G	velocidade estacionária adimensional na direção azimutal, p. 16
H	velocidade estacionária adimensional na direção axial, p. 16
K_1	constante de integração, p. 26
K_2	constante de integração, p. 26
K_3	constante de integração, p. 30
K_4	constante de integração, p. 30
K_5	constante de integração dada por K_3K_4 , p. 30
P	pressão, p. 13

R_d	resistência de difusão, p. 72
Sc	número de Schmidt, p. 5
Z_C	função de transferência convectiva, p. 39
Z_D	impedância de difusão, p. 72
Z_{EHD}	impedância eletro-hidrodinâmica, p. 6
Z_{HD}	função de transferência de hidrodinâmica, p. 39
$\Delta\Omega$	amplitude de modulação da velocidade de rotação do eletrodo, p. 13
α	, p. 73
α	parâmetro empírico, p. 10
α	parâmetro sem interpretação física, p. 73
\bar{C}	concentração dimensional estacionária (mol/cm^3), p. 23
\bar{v}_θ	velocidade estacionária na direção azimutal, p. 15
\bar{v}_r	velocidade estacionária na direção radial, p. 15
\bar{v}_z	velocidade estacionária na direção axial, p. 15
$\bar{\Omega}$	velocidade de rotação do EDR no estado estacionário, p. 6
$\bar{\nu}^*$	viscosidade cinemática estacionária adimensional, p. 16
$\bar{\theta}$	concentração adimensional estacionária, p. 25
∞	no seio da solução, p. 5
μ	viscosidade absoluta, p. 13
ν	viscosidade cinemática do sistema, p. 12
$\nu^*(0)$	gradiente de viscosidade, p. 43
ω	frequência de modulação, p. 6
\propto	, p. 73
ρ	massa específica, p. 12
τ	, p. 73

τ	tempo decorrido no processo de difusão (<i>seg</i>), p. 73
θ	coordenada azimutal, p. 11
\tilde{C}	concentração dimensional flutuante (<i>mol/cm³</i>), p. 23
\tilde{v}_θ	velocidade flutuante na direção azimutal, p. 15
\tilde{v}_r	velocidade flutuante na direção, p. 15
\tilde{v}_z	velocidade flutuante na direção axial, p. 15
$\tilde{\nu}^*$	viscosidade cinemática flutuante adimensional, p. 18
$\tilde{\nu}_1$	parte real da viscosidade cinemática flutuante adimensional, p. 19
$\tilde{\nu}_2$	parte imaginária da viscosidade cinemática flutuante adimensional, p. 19
ε	razão entre $\Delta\Omega$ e $\bar{\Omega}$, p. 13
ξ	distância adimensional na direção axial, p. 4
f	velocidade flutuante adimensional na direção radial, p. 17
f_1	parte real da velocidade flutuante adimensional na direção radial, p. 19
f_2	parte imaginária da velocidade flutuante adimensional na direção radial, p. 19
g	velocidade flutuante adimensional na direção azimutal, p. 17
g_1	parte real da velocidade flutuante adimensional na direção azimutal, p. 19
g_2	parte imaginária da velocidade flutuante adimensional na direção azimutal, p. 19
g_θ	gravidade na direção azimutal, p. 12
g_r	gravidade na direção radial, p. 12
g_z	gravidade na direção axial, p. 12
h	velocidade flutuante adimensional na direção axial, p. 17

h_1	parte real da velocidade flutuante adimensional na direção axial, p. 19
h_2	parte imaginária da velocidade flutuante adimensional na direção axial, p. 19
m	constante definida por $\ln[\nu(0)/i\nu(\infty)]$, p. 25
p	frequência adimensional, p. 6
r	, p. 73
r	coordenada radial, p. 11
r	deslocamento médio quadrático (cm), p. 73
v	velocidade hidrodinâmica (cm/seg), p. 21
v_θ	velocidade na direção azimutal, p. 11
v_r	velocidade na direção radial, p. 11
v_z	velocidade na direção axial, p. 11
y	constante fracionária, p. 74
z	coordenada axial, p. 12

Lista de Abreviaturas

EDR	eletrodo de disco rotatório, p. 1
EHD	eletro-hidrodinâmica, p. 1
LNDC	Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem, p. 1
PEMM	Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, p. 1
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 1

Capítulo 1

Introdução

As curvas de polarização obtidas para a dissolução anódica do eletrodo de disco rotatório (EDR) de ferro em meio ácido de sulfato apresentam, em altas sobretensões, um patamar de corrente cujo valor é função da velocidade de rotação do EDR e onde a dissolução anódica é inteiramente controlada pelo transporte de massa [5–10].

Até o final da década de 80, considerava-se na literatura que a presença do patamar de corrente era devido ao fato de que nessa condição a superfície do eletrodo estava recoberta por um filme de sulfato ferroso [3, 11–20]. De acordo com esses autores, o controle da corrente pelo transporte de massa indicava que a concentração de Fe^{2+} na superfície do eletrodo correspondia a concentração de saturação.

As pesquisas sobre a dissolução anódica do ferro em meio ácido de sulfato sob o controle da sobretensão de concentração começaram a ser realizadas no grupo de corrosão no LNDC/PEMM/UFRJ no início da década de 90 através do trabalho realizado por Barcia, Mattos e Tribollet [2], em 1992. Neste trabalho, Barcia e colaboradores estudaram a eletrodissolução do EDR de ferro em meio ácido de sulfato através da técnica não estacionária de impedância eletro-hidrodinâmica (impedância EHD), de acordo com o artigo de Tribollet e Newman [3], publicado em 1983.

Os resultados obtidos por Barcia e colaboradores [2] mostraram que, no patamar de corrente, a superfície do eletrodo de ferro é uniformemente acessível, em lugar de estar recoberta por um filme de sulfato de ferro. Entretanto, os autores só foram capazes de simular os resultados experimentais de impedância EHD, de acordo com as equações desenvolvidas por Tribollet e Newman [3] para uma superfície uniformemente acessível, na região de baixas frequências. Para estenderem a simulação para todo o intervalo de frequência, Barcia e colaboradores tiveram que supor que na interface eletrodo/solução estava presente um gradiente de viscosidade [2]. Este gradiente seria uma consequência do perfil de concentração. Mas, como os autores não tinham a dependência entre a viscosidade e a concentração, eles propuseram uma expressão *ad hoc* para o perfil de viscosidade, ou seja, uma expressão que mostrava diretamente a dependência da viscosidade com a distância, mas que não era

possível de ser verificada experimentalmente.

Em 2008, Barcia, Mangiavacchi, Mattos, Pontes e Tribollet [1] consideraram uma dependência entre a viscosidade e a concentração com base no trabalho desenvolvido por Esteves, Cardoso e Barcia [21] sobre a dependência da viscosidade em relação a concentração de um eletrólito. Através da expressão da viscosidade em função da concentração, envolvendo um único parâmetro de ajuste, esses autores resolveram de forma acoplada, para o estado estacionário, as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa para o EDR de ferro.

O objetivo desta tese de doutorado foi dar continuidade aos estudos referentes a dissolução anódica do ferro em meio ácido de sulfato no domínio da sobretensão de concentração, realizados no grupo de corrosão do LNDC/PEMM/UFRJ. Neste sentido, foi realizado inicialmente o cálculo da impedância EHD utilizando o acoplamento entre as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa considerando, em primeira aproximação, que a perturbação senoidal da velocidade de rotação do eletrodo não era capaz de provocar a relaxação do perfil de viscosidade. Deste modo, o cálculo da impedância EHD levava em conta somente o acoplamento existente no estado estacionário. Posteriormente, foi considerada a influência da relaxação senoidal da viscosidade sobre a impedância EHD [22]. Para se fazer este estudo, foi proposto um perfil para a relaxação da viscosidade em função da oscilação da concentração. A justificativa para a validade deste perfil foi a simulação dos resultados experimentais da impedância EHD obtida através dele.

Ao longo de todo o trabalho foi utilizado o método das diferenças finitas na resolução numérica das equações. Como parâmetros de ajuste foram utilizados o gradiente de viscosidade presente na interface eletrodo/solução, o número de Schmidt e uma constante arbitrária presente na equação da viscosidade flutuante em função da oscilação da concentração.

De modo a facilitar a apresentação deste trabalho, o mesmo foi dividido da seguinte forma:

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica → Neste capítulo foi apresentado um breve histórico dos principais trabalhos publicados que fundamentaram a formulação das hipóteses usadas neste atual trabalho.

Capítulo 3 - Desenvolvimento das Equações Envolvidas no Problema → Neste capítulo são apresentados cálculos referentes a obtenção das equações hidrodinâmicas, de transporte de massa e a impedância eletro-hidrodinâmica envolvidos na dissolução anódica do ferro em meio ácido. No caso dos cálculos referentes a hidrodinâmica e ao transporte de massa, foram consideradas duas etapas:

- a primeira sem perturbação da velocidade de rotação do disco rotatório (caso estacionário);
- a segunda, considerando a existência de uma perturbação do tipo senoidal na velocidade de rotação do disco rotatório (caso não estacionário).

Capítulo 4 - Resultados e Discussões → Neste capítulo foram apresentados os principais resultados obtidos no decorrer do trabalho e suas respectivas discussões.

Capítulo 5 - Conclusões → Neste capítulo, são apresentadas algumas conclusões com base nos resultados obtidos e nas discussões expostas no capítulo anterior.

Apêndice A - Trabalhos Futuros → Neste apêndice são apresentados os trabalhos que darão prosseguimento ao atual estudo.

Apêndice B - Desenvolvimento Detalhado das Equações → Neste apêndice são apresentados detalhes referentes aos cálculos apresentados no Capítulo 3.

Apêndice C - Sumário de Equações → Neste apêndice são apresentadas as principais equações obtidas neste trabalho.

Apêndice D - Algoritmo da Integração Numérica de Integrais Duplas → Neste apêndice é apresentado o algoritmo utilizado na integração de uma das integrais duplas presentes nos cálculos realizados neste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

O eletrodo de disco rotatório (EDR) tem sido largamente utilizado nas últimas décadas em estudos cinéticos de eletrodeposição bem como de eletrodissolução dos metais [22, 23]. Isso é devido à simplicidade da sua montagem experimental e as simplificações que as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa admitem em função das condições experimentais [22]. Observa-se que para uma velocidade de rotação adequada, a espessura da camada limite de difusão que se forma nas vizinhanças do disco se torna suficientemente pequena em relação ao raio do disco, o que faz com que o fluxo de massa seja independente da posição radial ao longo do disco. Nestas circunstâncias, o transporte de massa é inteiramente dependente da componente axial da velocidade hidrodinâmica. Portanto, quando a cinética eletroquímica é controlada parcialmente ou inteiramente pelo transporte de massa, essa cinética pode ser regulada pela velocidade de rotação do eletrodo, uma vez que a componente axial da velocidade hidrodinâmica é função da velocidade de rotação do eletrodo.

O campo hidrodinâmico que se desenvolve nas proximidades de um disco rotatório com uma velocidade angular constante em um fluido que possui propriedades físicas constantes foi primeiramente estudado por von Kármán [24], em 1921. Na resolução das equações hidrodinâmicas do disco rotatório, von Kármán considerou uma distância adimensional, ξ , dependente da velocidade de rotação do eletrodo e exprimiu as componentes da velocidade hidrodinâmica em funções adimensionais da distância ξ . Posteriormente, em 1934, Cochran [25] resolveu as equações hidrodinâmicas relacionadas ao disco rotatório exprimindo as funções adimensionais de von Kármán como série de potências nas vizinhanças do disco e séries exponenciais nas vizinhanças do seio da solução.

A solução proposta por Cochran [25] foi importante porque ela permitiu que, na década de 1940, Levich [22] resolvesse analiticamente a equação da difusão convectiva em estado estacionário para um disco rotatório. No seu trabalho, Levich considerou, no problema do transporte de massa, apenas o primeiro termo da série proposta por

Cochran para as vizinhanças do eletrodo. Este trabalho foi posteriormente estendido por Gregory e Riddiford [26, 27] que trabalharam com as soluções propostas por Cochran e von Kármán [24, 25] para a distribuição de velocidades, mas levaram em conta termos de maior ordem nas séries ao representarem as funções adimensionais de von Kármán.

Estudando o problema do transporte de massa estacionário, Newman [28–30] resolveu a equação da difusão convectiva exprimindo a velocidade hidrodinâmica presente na equação como uma série de potências do número de Schmidt (Sc). A partir da solução encontrada por Newman para a corrente em função do Sc , é possível verificar que a solução de Levich [22] só é válida quando Sc tende ao seio da solução ($Sc \rightarrow \infty$), ou seja, para soluções com elevado número de Schmidt. A corrente expressa como uma série do Sc também nos permite calcular qual o erro que é cometido quando se trunca a série [31].

É importante destacar que todos os trabalhos citados até este ponto consideraram as propriedades físicas constantes e o estado estacionário. Posteriormente, em 1967, Newman e Hsueh [32, 33] estenderam o estudo do transporte de massa ao eletrodo de disco rotatório considerando o efeito da variação das propriedades de transporte dentro da camada de difusão. Na resolução numérica das equações hidrodinâmicas e de transporte de massa, os autores levaram em conta os efeitos de borda do disco rotatório. Entretanto, os autores não consideraram explicitamente os perfis da massa específica ou da viscosidade.

Além das equações acopladas, Newman e Hsueh consideraram uma equação para a distribuição de concentração de um único sal em um único solvente, onde aparece o gradiente do número de transporte [30, 34]. Entretanto, embora os autores tivessem considerado a princípio as propriedades de transporte variando, na resolução das equações, eles consideraram a hipótese de que a densidade de corrente era constante ao longo da direção axial. Portanto, a corrente dependia somente da massa específica e da viscosidade do seio da solução. Nestas circunstâncias, os resultados do campo de velocidades eram diferentes dos resultados quando as propriedades são consideradas constantes, mas eles não possibilitaram obter como seriam estes perfis, pois a corrente não dependia diretamente dos gradientes.

Após o trabalho de Newman e Hsueh, durante a década de 1970, o uso do disco rotatório na eletroquímica praticamente se restringiu aos estudos clássicos de cinética eletroquímica. Nesta década, praticamente não surgiu nada novo na literatura sobre a teoria relativa ao EDR. As exceções a isto, no domínio da eletroquímica, foram os trabalhos de Bruckestein [35] e Deslouis [36]. No trabalho de Bruckestein, o autor apresenta uma técnica experimental, desenvolvida por ele, através da qual se torna possível perturbar a velocidade de rotação do eletrodo senoidalmente, de modo que é possível estudar uma cinética eletroquímica controlada parcialmente ou

inteiramente pelo transporte de massa, fora do estado estacionário [35]. Entretanto, além de limitada experimentalmente, por possuir uma faixa de frequências muito restrita, a teoria relativa a nova técnica era muito limitada. No trabalho de Deslouis [36] também a velocidade de rotação era perturbada senoidalmente, no entanto, embora o formalismo fosse diferente daquele utilizado por Bruckestein, e os recursos experimentais fossem melhores, a limitação teórica impossibilitava o uso extensivo da técnica.

No domínio puramente da hidrodinâmica, em 1979, foi publicado um trabalho muito importante sobre o comportamento de um disco rotatório cuja velocidade de rotação era perturbada senoidalmente [37]. Neste trabalho, Sharma propôs em analogia com as funções adimensionais de von Kármán [24], novas funções adimensionais associadas com as componentes da velocidade hidrodinâmica. Estas funções adimensionais tinham uma dependência explícita da frequência utilizada na perturbação senoidal da velocidade de rotação. A partir do trabalho de Sharma [37], Tribollet e Newman [3], em 1983, estenderam o trabalho de Bruckenstein [35], sobre a perturbação senoidal da velocidade de rotação, para um amplo intervalo de frequências. Considerando propriedades de transporte constantes, a técnica desenvolvida por Tribollet e Newman, chamada de impedância eletro-hidrodinâmica (Z_{EHD}), foi aplicada a uma superfície uniformemente acessível de um EDR de *Pt* [3]. Os resultados obtidos, tanto experimentalmente quanto teoricamente, mostraram uma única curva para a amplitude reduzida e uma única curva para a diferença de fase da Z_{EHD} em função da frequência adimensional p para diversas velocidades de rotação do eletrodo. Além disso, a diferença de fase mostrou uma tendência para o ângulo de 180° quando a frequência adimensional cresce. Vale a pena comentar que para a oxirredução de uma solução aquosa de ferro-ferricianeto de potássio em um EDR de *Pt*, na simulação dos resultados experimentais de Z_{EHD} , Tribollet e Newman [3] foram capazes de ajustar a equação aos dados experimentais usando um Sc igual a 2000. Este é um resultado bem razoável tendo em vista a viscosidade da solução e o coeficiente de difusão dos íons presentes nesta solução.

A técnica da Z_{EHD} foi aplicada, em 1992, à eletrodissolução do ferro em meio ácido de sulfato por Barcia et al. [2]. Este estudo foi feito no patamar de difusão e deu continuidade aos estudos que estavam sendo feitos sobre a eletrodissolução do ferro quando a cinética eletroquímica é controlada pelo transporte de massa. Estes estudos foram iniciados em 1945, quando Barlett [5] apresentou resultados comprobatórios da existência de uma película adsorvida à superfície de um disco rotatório quando o ferro é passivo. Mostrou-se que esta película forma um filme instável abaixo de uma certa tensão chamada de potencial de ativação. Além disso, constatou-se que a dissolução anódica do ferro é inteiramente controlada pelo transporte de massa. Para obter estes resultados, Barlett utilizou o método de transientes

de corrente contínua.

Em 1952, Barlett [6] apresentou uma discussão relativa a fenômenos associados com o estado estacionário de células de Fe , H_2SO_4 e Pt . Uma equação empírica foi proposta neste trabalho para representar transientes de tempo de mais de uma faixa de tensão relativamente ampla. Foi demonstrado também que o papel desempenhado pela carga contida na dupla camada possui pouca importância nos perfis dos transientes observados.

O trabalho de Epelboin e Keddam [9], de 1970, contribuiu significativamente para estudos relacionados a dupla camada que se forma próximo ao disco e das impedâncias faradaicas para dois casos típicos envolvendo processos eletroquímicos importantes. No primeiro caso, a impedância faradaica foi interpretada quantitativamente em termos de modelos que descrevem o transporte de massa como o mecanismo de reação do eletrodo. A impedância do transporte de massa foi calculada por meio de uma transformação Laplaciana da resposta impulsional do sistema. Foi mostrado que esta impedância segue com precisão uma expressão baseada em hipóteses de Nernst. A espessura da camada de difusão encontrada, determinada por meio de medidas de impedância, se mostraram similares com as deduzidas a partir de dados hidrodinâmicos. No segundo caso, foi considerada a dissolução anódica de ferro em ácido sulfúrico aquoso com diferentes valores de pH .

Em 1979, Podesta et al. [13] trabalharam com o eletrodo de disco rotatório em regulação potencioestática e propuseram a existência de um mecanismo de precipitação local de sulfato de ferro para explicar a instabilidade de corrente observada durante a transição ativo-passiva para um sistema contendo ferro e ácido sulfúrico. Para estudar as oscilações regulares de corrente de forma potencioestática, estes autores utilizaram interfaces Fe/H_2SO_4 como função da concentração de eletrólitos, da atividades de íons de hidrogênio, de condições de agitação e, como função da temperatura [13]. Foram consideradas mudanças de frequência bem definidas pela mudança entre esses parâmetros. A análise dos resultados obtidos indicou que várias reações químicas e eletroquímicas ocorreram juntas como participantes que contribuíram para a difusão e isso, numa medida diferente em cada período. Neste trabalho, os autores demonstraram que as instabilidades observadas podem ser eliminadas por um dispositivo eletrônico contendo uma resistência negativa [14]. A curva polarizada obtida com esse tipo de controle eletrônico mostrou uma transição contínua da região ativa para a região passiva. Sob condições experimentais, na região passiva, nenhum filme de sulfato ferroso foi observado na superfície do eletrodo.

Em 1982, Beck propôs que o processo de passivação do ferro ocorre entre a interface do eletrodo e o filme de sulfato de ferro que se forma [11]. Beck apresentou resultados obtidos ao se considerar o ferro puro sob a forma de um eletrodo de

blindagem polarizado anodicamente em soluções de ácidos clorídrico, perclórico e sulfúrico [11]. A formação de filmes de sal ferroso foi observada ao se utilizar cada um dos três eletrólitos e foram obtidas densidades de corrente acima dos valores-limite determinados pelo transporte de massa. Neste trabalho os autores apresentaram resultados de análises das condições cinéticas e de transporte sob e dentro destes filmes de sal e concluíram que os filmes de sal são precursores necessários para a passivação em óxido de soluções de ácidos perclórico e sulfúrico. Alguns fenômenos oscilatórios foram observados durante a passivação do ferro e foram explicados pela formação e dissolução de películas de sal, juntamente com as alterações de pH , que ocorreram devido à migração eletrolítica. Tendo obtido dados sobre as condições do transporte de massa, Beck [11] pressupôs a concentração de Fe^{2+} para que ocorra uma saturação na superfície do eletrodo. Mostrou-se, portanto, que a saturação do ferro não implica automaticamente na precipitação do filme de sulfato ferroso na superfície do eletrodo. Em 1969, trabalhando de forma similar às condições de Beck [11], Pigeaud e Kirkpatrick [12] não conseguiram obter o filme de sulfato ferroso. Por isso, estes autores propuseram a ideia de que ocorria uma dispersão coloidal do dióxido de ferro em vez da formação do filme, contradizendo os resultados de Pigeaud e Kirkpatrick [12].

Em 1987, Russell e Newman [20] apresentaram um modelo matemático para a corrente de oscilação observada em condições potencioestáticas ao se considerar a dissolução anódica do ferro em ácido sulfúrico. Este modelo partiu do princípio de que as oscilações que ocorrem são devidas a um ciclo contínuo de uma porção de eletrólitos entre os estados ativo e passivo. Foi apresentado também uma comparação dos resultados obtidos com esse modelo e os resultados obtidos experimentalmente. A espessura do filme de sulfato ferroso calculada foi substancialmente mais fina do que o esperado, o que levou os autores a proporem duas modificações qualitativas para este modelo. Ambas as modificações propostas estavam relacionadas a cinética de precipitação e a dissolução de filmes de sais.

Moina e Posadas [19] apresentam, em 1987, resultados referentes à observação de curvas de polarização obtidas no estado estacionário de um eletrodo de disco rotatório de ferro em soluções de $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4$ com $pH = 2$ e com diferentes concentrações e temperaturas. Neste trabalho foi observada uma corrente limite no intervalo de potencial entre $-0,3V$ e $0,1V$. Nesta região, o potencial de dissolução de ferro foi controlado pela taxa de dissolução de uma camada de sal que cobre o eletrodo. Foram aplicadas técnicas auxiliares às curva de polarização que permitiram a solubilidade do sal. O tratamento apresentado neste trabalho permitiu que as solubilidades na superfície fossem estimadas em conjunto com o coeficiente de difusão e o padrão de calor das soluções.

Conforme se depreende da revisão bibliográfica feita até este ponto sobre a ele-

trodisolução do ferro em meio ácido de sulfato, era bem aceito na literatura que, nessas condições, a superfície do eletrodo de ferro estava recoberta por um filme de sulfato ferroso. Entretanto, os resultados de Z_{EHD} obtidos por Barcia et al. [2] mostraram uma única curva para a amplitude reduzida e uma única curva para a diferença de fase em função da frequência adimensional p para diversas velocidades de rotação. Esses resultados eram análogos aos que haviam sido obtidos por Tribollet e Newman [3], de modo que eles indicavam que a superfície do ferro no patamar de difusão era uma superfície uniformemente acessível. No entanto, na simulação dos resultados experimentais, Barcia et al. [2] tiveram de utilizar um número de Schmidt igual a 8000. Este número é muito elevado para uma solução aquosa, mostrando que, embora a superfície estivesse uniformemente acessível, novos fenômenos deveriam estar presentes na solução. Um outro resultado experimental que indicava um comportamento anômalo da solução era o limite da diferença de fase. Do mesmo modo que Tribollet e Newman [3] obtiveram um limite de fase de 180° , no caso da eletrodissolução do ferro, este limite de fase foi atingido num valor de p menor. Estes resultados levaram Barcia et al. [2] a propor que no patamar de difusão a superfície do ferro está uniformemente acessível e que na solução está presente um gradiente de viscosidade.

Ao considerarem as equações hidrodinâmicas na presença de um gradiente de viscosidade, Barcia et al. [2] passaram a ter um sistema de três equações (uma para cada componente da velocidade) e quatro incógnitas (as três componentes da velocidade mais a viscosidade, a qual foi considerada variando com a distância em relação à superfície do disco). Isso levou os autores a considerarem uma expressão que mostrava a variação da viscosidade em função da distância. Entretanto, esta expressão não era passível de comprovação experimental e era justificada apenas pelo fato de que ela propiciava a simulação dos resultados experimentais.

Calabrese, Barton e West [38], em 2001, usaram uma lei empírica, envolvendo dois parâmetros de ajuste, relacionando a viscosidade com a concentração. Através dessa lei, resolveu-se simultaneamente as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa para o sistema $Zn - KOH$. Neste trabalho, os autores tentaram simular os dados experimentais da corrente limite e a impedância EHD, mas não conseguiram, o que os levou a considerar, entre outras suposições, que a equação de Stokes-Einstein teria de ser reavaliada.

A existência de um perfil de viscosidade próximo da superfície do eletrodo em uma região de potencial onde a cinética é inteiramente controlada pelo transporte de massa, a partir dos trabalhos discutidos até este ponto, aparenta ser uma hipótese bem consistente. Se for levado em conta que nessas condições de potencial existe um gradiente de concentração, então a existência de um perfil de viscosidade associado a esse perfil de concentração parece ser extremamente provável, tendo em vista que

a viscosidade de uma solução normalmente depende da concentração dessa solução [21, 39]. Mas, isso implica que a viscosidade presente nas equações da continuidade e de Navier-Stokes são dependentes do perfil de concentração, de modo que deixa de fazer sentido a resolução dessas equações para depois resolver a equação de difusão-convecção, o que nos leva a considerar que as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa devem ser resolvidas simultaneamente, ou seja, de forma acoplada. Mas, para fazer esse acoplamento é necessário admitir uma expressão que mostre a dependência da viscosidade em relação a concentração. Barton e West [38] foram os primeiros a propor, em 2001, o uso de uma lei empírica acoplando ambos os campos e resolvendo os problemas hidrodinâmico e de transporte de massa simultaneamente para ajustar os dados experimentais à corrente limite estacionária e a Z_{EHD} do sistema $Zn - KOH$. Neste trabalho, os autores introduziram a seguinte equação [38]:

$$\frac{\nu(z)}{\nu(\infty)} = 1 + \left[\frac{\nu(0)}{\nu(\infty)} - 1 \right] \bar{\theta}^\alpha \quad (2.1)$$

onde $\nu(z)$ é a viscosidade na distância z em relação a superfície do eletrodo, $\nu(\infty)$ é a viscosidade no seio da solução, $\nu(0)$ é a viscosidade na superfície do eletrodo, $\bar{\theta}$ é a concentração adimensional, e α é um parâmetro empírico. O valor de α utilizado neste trabalho variou de 1 a 3 e a razão obtida entre as viscosidades, $\nu(0)/\nu(\infty)$, variou de 5.5 até 2.1. De acordo com estes autores, embora o modelo usando uma viscosidade não uniforme e $\alpha = 3$ tivesse um forte suporte experimental, ele não satisfaz os resultados experimentais completamente. Este fato os levou a considerar que algumas outras suposições tinham que ser reavaliadas, tal como o uso da equação de Stokes-Einstein ou a simples lei de potência relacionando a viscosidade com a concentração. É importante destacar que a Eq. 2.1 envolve dois parâmetros desconhecidos $\nu(0)$ e α .

Em 2008, Barcia et al. [1] resolveram o problema estacionário do eletrodo de disco rotatório mantendo a validade da equação de Stokes-Einstein, assim como Barton e West [38], mas adotando uma outra abordagem para estudar a dependência da viscosidade com a concentração. Barcia *et al.* [1] usaram, assim como Mangiavacchi *et al.* [40], uma versão simplificada de uma lei exponencial relacionando a viscosidade e a concentração deduzida em [21].

Em 2014, Leite et al. [41] utilizaram a expressão da densidade de corrente na presença de um gradiente de viscosidade e mostraram que somente a partir dos resultados estacionários não era possível determinar simultaneamente o Sc e o valor do gradiente de viscosidade. Era necessário calcular a Z_{EHD} considerando a existência de um gradiente de viscosidade.

Capítulo 3

Desenvolvimento das Equações Envolvidas no Problema

A seguir, será apresentado o desenvolvimento das equações hidrodinâmicas e das equações de transporte de massa, estacionárias e não estacionárias, envolvidas na solução do problema sob investigação. Em sequência, serão apresentadas as equações envolvidas no cálculo da impedância eletro-hidrodinâmica. Mais detalhes referentes à obtenção de tais equações podem ser observados no apêndice B deste trabalho.

3.1 Hidrodinâmica

Quando um eletrodo de disco rotatório está girando, observa-se que o fluido se movimenta na direção da superfície do disco e um filme se forma imediatamente adjacente ao disco durante este movimento. A Figura 3.1 mostra o movimento do disco em coordenadas cilíndricas. De acordo com essa figura, observa-se que em consequência da condição de estagnação na parede do filme, ocorre um movimento de rotação do líquido com uma velocidade angular (v_θ) que aumenta à medida que o fluido se aproxima da superfície do disco, alcançando assim, certa velocidade de rotação. A força centrífuga associada a este movimento provoca o surgimento de uma velocidade na direção radial (v_r) dentro da camada limite. Esta velocidade radial, assim como a velocidade axial (v_z) do fluido, é nula na superfície do disco.

Considerando que as características do campo hidrodinâmico na vizinhança do disco rotatório, são dadas por:

- fluido newtoniano;
- as componentes da velocidade e da pressão independem da coordenada azimutal (θ);
- a taxa de variação da pressão em relação a coordenada radial (r) é nula;

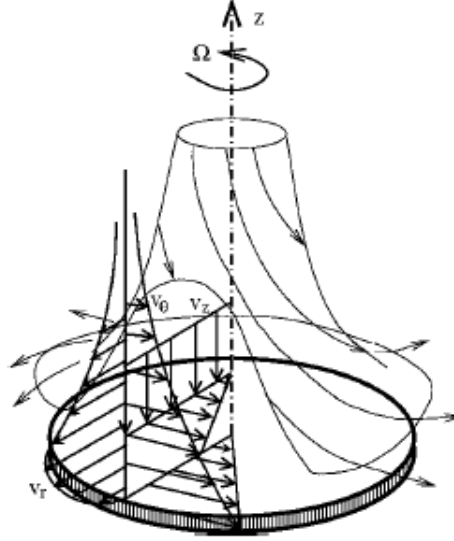


Figura 3.1: Disco rotatório com a solução de von Kármán sobreposta a ele.

- a massa específica (ρ) é constante;
- o divergente da velocidade é nulo (fluido incompressível);
- as componentes verticais da velocidade variam somente na direção axial (z);
- não há influência da gravidade ($g_r = g_\theta = g_z = 0$);

As equação da continuidade e as equações de Navier-Stokes para este sistema são dadas respectivamente por:

$$\frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{(v_\theta)^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = \frac{2\nu}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\nu \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} - \frac{2\nu v_r}{r^2} + \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_r}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{\nu}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{\nu v_\theta}{r^2} + \nu \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\nu}{r} \frac{\partial v_r}{\partial z} + \nu \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + 2 \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_z}{\partial z} + 2\nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \quad (3.4)$$

onde ν corresponde a viscosidade cinemática do sistema (razão entre a viscosidade

absoluta e a massa específica, $\nu = \mu/\rho$), v_r , v_θ e v_z são, respectivamente, as velocidades nas direções radial, azimutal e axial, e P corresponde a pressão.

Para os objetivos desta tese, o conhecimento da distribuição de pressão na interface não tem importância. Para o cálculo da impedância eletro-hidrodinâmica, o que se precisa conhecer são as distribuições das velocidades. Logo, não há necessidade de se considerar a pressão. Assim, daqui para frente, o problema hidrodinâmico se restringe ao sistema de equações definido pelas Eqs. 3.1-3.3.

No problema considerado, a velocidade de rotação do eletrodo de disco rotatório pode ser modulada senoidalmente. Sendo assim, a velocidade de rotação corresponde a uma grandeza complexa, que pode ser representada por:

$$\Omega = \bar{\Omega} + \Delta\Omega \exp(j\omega t) \quad (3.5)$$

ou

$$\Omega = \bar{\Omega}(1 + \varepsilon \exp(j\omega t)) \quad (3.6)$$

onde $\bar{\Omega}$ corresponde a velocidade de rotação do disco no estado estacionário, $\Delta\Omega$ corresponde a amplitude de modulação, ω é a frequência de modulação e ε corresponde a razão entre $\Delta\Omega$ e $\bar{\Omega}$.

Caso a velocidade de rotação do disco seja sujeita a uma perturbação senoidal de pequena amplitude, a resposta do sistema será linear, de modo que as variáveis hidrodinâmicas associadas à rotação do disco vão oscilar senoidalmente. Assim, v_r , v_θ , v_z e ν serão dadas por:

$$v_r = \bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t} \quad (3.7)$$

$$v_\theta = \bar{v}_\theta + \varepsilon \tilde{v}_\theta e^{j\omega t} \quad (3.8)$$

$$v_z = \bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z e^{j\omega t} \quad (3.9)$$

$$\nu = \bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t} \quad (3.10)$$

Substituindo as relações dadas por 3.7-3.10 nas Eqs. 3.1-3.3, obtêm-se dois sistemas de equação, um sistema para o caso estacionário e um outro para o caso não estacionário:

Caso Estacionário:

$$\frac{\bar{v}_r}{r} + \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (3.11)$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} - \frac{(\bar{v}_\theta)^2}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} = \frac{2\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + 2\bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial r^2} - \frac{2\bar{\nu}\bar{v}_r}{r^2} + \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial z^2} \quad (3.12)$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r \bar{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} = \frac{\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} - \frac{\bar{\nu} \bar{v}_\theta}{r^2} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial z^2} \quad (3.13)$$

Considerando que na superfície do disco o fluido se move do mesmo modo que o disco, quando z tender a 0, tem-se:

$$\bar{v}_r = \bar{v}_z = 0 \quad \text{e} \quad \bar{v}_\theta = r\bar{\Omega} \quad (3.14)$$

Já no seio da solução, o fluido se move na direção da superfície do disco com velocidade constante U . Logo, quando z tende ao infinito:

$$\bar{v}_r = \bar{v}_\theta = 0 \quad \text{e} \quad \bar{v}_z = U \quad (3.15)$$

As relações dadas por 3.14 e 3.15 correspondem às condições de contorno do sistema formado pelas Eqs. 3.11-3.13.

Caso não Estacionário:

$$\frac{\tilde{v}_r}{r} + \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned}
& j\omega\tilde{v}_r + \bar{v}_r \frac{\partial\tilde{v}_r}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial\bar{v}_r}{\partial r} - \frac{2\bar{v}_\theta\tilde{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial\tilde{v}_r}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial\bar{v}_r}{\partial z} = \frac{2\bar{\nu}}{r} \frac{\partial\tilde{v}_r}{\partial r} + \\
& + \frac{2\tilde{\nu}}{r} \frac{\partial\bar{v}_r}{\partial r} + 2\bar{\nu} \frac{\partial^2\tilde{v}_r}{\partial r^2} + 2\tilde{\nu} \frac{\partial^2\bar{v}_r}{\partial r^2} - \frac{2\bar{\nu}\tilde{v}_r}{r^2} - \frac{2\tilde{\nu}\bar{v}_r}{r^2} + \frac{\partial\bar{\nu}}{\partial r} \frac{\partial\tilde{v}_r}{\partial z} + \frac{\partial\tilde{\nu}}{\partial z} \frac{\partial\bar{v}_r}{\partial z} + \\
& + \bar{\nu} \frac{\partial^2\tilde{v}_r}{\partial z^2} + \tilde{\nu} \frac{\partial^2\bar{v}_r}{\partial z^2}
\end{aligned} \tag{3.17}$$

$$\begin{aligned}
& j\omega\tilde{v}_\theta + \bar{v}_r \frac{\partial\tilde{v}_\theta}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial\bar{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r\tilde{v}_\theta}{r} + \frac{\tilde{v}_r\bar{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial\tilde{v}_\theta}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial\bar{v}_\theta}{\partial z} = \frac{\tilde{\nu}}{r} \frac{\partial\bar{v}_\theta}{\partial r} + \\
& + \frac{\bar{\nu}}{r} \frac{\partial\tilde{v}_\theta}{\partial r} - \frac{\bar{\nu}\tilde{v}_\theta}{r^2} - \frac{\tilde{\nu}\bar{v}_\theta}{r^2} + \tilde{\nu} \frac{\partial^2\bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \bar{\nu} \frac{\partial^2\tilde{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial\bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial\tilde{v}_\theta}{\partial z} + \frac{\partial\tilde{\nu}}{\partial z} \frac{\partial\bar{v}_\theta}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial^2\tilde{v}_\theta}{\partial z^2} + \\
& + \tilde{\nu} \frac{\partial^2\bar{v}_\theta}{\partial z^2}
\end{aligned} \tag{3.18}$$

Na superfície do disco o fluido se move na mesma direção do movimento do disco. Logo, quando z tender a 0:

$$\tilde{v}_r = \tilde{v}_z = 0 \quad \text{e} \quad \tilde{v}_\theta = r\bar{\Omega} \tag{3.19}$$

No seio da solução não existe perturbação, de modo que quando z tende ao infinito:

$$\tilde{v}_r = \tilde{v}_\theta = \tilde{v}_z = 0 \tag{3.20}$$

As relações dadas por 3.14, 3.15, 3.19 e 3.20 correspondem às condições de contorno do sistema formado pelas Eqs. 3.16- 3.18.

3.1.1 Hidrodinâmica Estacionária

O problema hidrodinâmico estacionário foi estudado por Von Kármán [24] considerando a variável adimensional ξ , definida por:

$$\xi = z[\bar{\Omega}/\nu(\infty)]^{1/2} \tag{3.21}$$

e exprimindo as componentes da velocidade em função de ξ , utilizando as funções adimensionais $F(\xi)$, $G(\xi)$ e $H(\xi)$ definidas pelas expressões:

$$\bar{v}_r = r\bar{\Omega}F \quad (3.22)$$

$$\bar{v}_\theta = r\bar{\Omega}G \quad (3.23)$$

$$\bar{v}_z = (\nu_\infty\bar{\Omega})^{1/2}H \quad (3.24)$$

Considerando a mudança de variável definida por 3.21, substituindo as relações 3.22-3.21 nas Eqs. 3.11-3.13, e considerando a relação:

$$\frac{\bar{\nu}}{\nu_\infty} = \bar{\nu}^* \quad (3.25)$$

correspondente a viscosidade cinemática estacionária adimensional do sistema, obtém-se para o caso estacionário:

$$2F + H' = 0 \quad (3.26)$$

$$F^2 + G^2 + HF' - (\bar{\nu}^*)'F' - \bar{\nu}^*F'' = 0 \quad (3.27)$$

$$2FG + HG' - (\bar{\nu}^*)'G' - \bar{\nu}^*G'' = 0 \quad (3.28)$$

As condições de contorno para estas equações são:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$F(0) = 0 \quad (3.29)$$

$$G(0) = 1 \quad (3.30)$$

$$H(0) = 0 \quad (3.31)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$F(\infty) = 0 \quad (3.32)$$

$$G(\infty) = 0 \quad (3.33)$$

$$H(\infty) = \text{constante} \quad (3.34)$$

3.1.2 Hidrodinâmica Não Estacionária

Para o problema da distribuição da velocidade no eletrodo de disco rotatório no estado não estacionário, descrito pelas Eqs. 3.16-3.18, Sharma [37] propôs, em analogia com as Eqs. 3.22-3.24 que:

$$\tilde{v}_r = r\bar{\Omega}f \quad (3.35)$$

$$\tilde{v}_\theta = r\bar{\Omega}g \quad (3.36)$$

$$\tilde{v}_z = (\nu_\infty\bar{\Omega})^{1/2}h \quad (3.37)$$

sendo f , g e h funções adimensionais de ξ para o caso não estacionário. Substituindo estas expressões nas Eqs. 3.16-3.18, levando em conta a mudança de variável definida por 3.21, as expressões das velocidades para o estado estacionário dadas por 3.22-3.24, a frequência adimensional p dada por:

$$p = \frac{\omega}{\bar{\Omega}} \quad (3.38)$$

e considerando ainda a relação dada por 3.25:

$$\frac{\tilde{\nu}}{\nu_{\infty}} = \tilde{\nu}^* \quad (3.39)$$

correspondente a viscosidade cinemática não estacionária adimensional do sistema, obtem-se para o caso não estacionário:

$$2f + h' = 0 \quad (3.40)$$

$$jpf + 2Ff - 2Gg + Hf' + hF' - (\bar{\nu}^*)'f' - (\tilde{\nu}^*)'F' - \bar{\nu}^*f'' - \tilde{\nu}^*F'' = 0 \quad (3.41)$$

$$jpg + 2Fg + 2fG + Hg' + hG' - (\bar{\nu}^*)'g' - (\tilde{\nu}^*)'G' - \bar{\nu}^*g'' - \tilde{\nu}^*G'' = 0 \quad (3.42)$$

As condições de contorno para este sistema de equações são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$f(0) = 0 \quad (3.43)$$

$$g(0) = 1 \quad (3.44)$$

$$h(0) = 0 \quad (3.45)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$f(\infty) = 0 \quad (3.46)$$

$$g(\infty) = 0 \quad (3.47)$$

$$h(\infty) = 0 \quad (3.48)$$

As funções f , g , h e $\tilde{\nu}^*$ são complexas e, portanto, cada uma delas pode ser escrita como a soma de duas funções:

$$f = f_1 + jf_2 \quad (3.49)$$

$$g = g_1 + jg_2 \quad (3.50)$$

$$h = h_1 + jh_2 \quad (3.51)$$

$$\tilde{\nu}^* = \tilde{\nu}_1 + j\tilde{\nu}_2 \quad (3.52)$$

Dessa forma, o sistema hidrodinâmico não estacionário pode ser reescrito da seguinte forma:

$$2f_1 + h'_1 = 0 \quad (3.53)$$

$$2f_2 + h'_2 = 0 \quad (3.54)$$

$$f_1 p + 2F f_2 - 2G g_2 + H f'_2 + h_2 F' - (\bar{\nu}^*)' f'_2 - \tilde{\nu}'_2 F' - \bar{\nu}^* f''_2 - \tilde{\nu}_2 F'' = 0 \quad (3.55)$$

$$-f_2 p + 2F f_1 - 2G g_1 + H f'_1 + h_1 F' - (\bar{\nu}^*)' f'_1 - \tilde{\nu}'_1 F' - \bar{\nu}^* f''_1 - \tilde{\nu}_1 F'' = 0 \quad (3.56)$$

$$g_1 p + 2F g_2 + 2f_2 G + H g'_2 + h_2 G' - (\bar{\nu}^*)' g'_2 - \tilde{\nu}'_2 G' - \bar{\nu}^* g''_2 - \tilde{\nu}_2 G'' = 0 \quad (3.57)$$

$$-g_2 p + 2F g_1 + 2f_1 G + H g'_1 + h_1 G' - (\bar{\nu}^*)' g'_1 - \tilde{\nu}'_1 G' - \bar{\nu}^* g''_1 - \tilde{\nu}_1 G'' = 0 \quad (3.58)$$

As condições de contorno destas equações são obtidas levando as Eqs. 3.49-3.51 nas Eqs. 3.43-3.48 e são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$f_1(0) = 0 \quad (3.59)$$

$$f_2(0) = 0 \quad (3.60)$$

$$g_1(0) = 1 \quad (3.61)$$

$$g_2(0) = 1 \quad (3.62)$$

$$h_1(0) = 0 \quad (3.63)$$

$$h_2(0) = 0 \quad (3.64)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$f_1(\infty) = 0 \quad (3.65)$$

$$f_2(\infty) = 0 \quad (3.66)$$

$$g_1(\infty) = 0 \quad (3.67)$$

$$g_2(\infty) = 0 \quad (3.68)$$

$$h_1(\infty) = 0 \quad (3.69)$$

$$h_2(\infty) = 0 \quad (3.70)$$

É importante destacar que, tanto o problema hidrodinâmico estacionário como o problema hidrodinâmico não estacionário, envolvem a dependência da viscosidade

em relação a distância à superfície do disco rotatório. Logo, o problema estacionário envolve quatro incógnitas (\bar{v}_r , \bar{v}_θ , \bar{v}_z e \bar{v}), mas só foram apresentadas aqui neste capítulo três equações. De forma análoga, o problema não estacionário também envolve quatro incógnitas (\tilde{v}_r , \tilde{v}_θ , \tilde{v}_z e \tilde{v}), mas só foram apresentadas três equações. Portanto, para a resolução destes sistemas de equações é necessário o conhecimento do perfil de viscosidade, ou seja, da dependência de \bar{v} e de \tilde{v} em função de ξ . Essa dependência será abordada mais a frente no capítulo 4.

3.2 Transporte de Massa

Em soluções contendo um excesso de eletrólito suporte, que faz com que o termo de migração possa ser desprezado, e na ausência de qualquer fonte ou sumidouro de matéria, o transporte de massa, no caso em que a superfície do eletrodo está inteiramente acessível, pode ser estudado pela equação de difusão convectiva vista a seguir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) - v \nabla C \quad (3.71)$$

onde C corresponde a concentração da espécie eletroativa, em mol/cm^3 , na camada de difusão, D corresponde ao coeficiente de difusão do problema, em cm^2/seg , e v corresponde a velocidade, em cm/seg .

Em coordenadas cilíndricas (r, θ, z) a equação de difusão convectiva assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \\ & - \left(v_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (3.72)$$

onde v_r , v_θ e v_z correspondem às velocidades nas direções radial, azimutal e axial, respectivamente. No caso do disco rotatório, devido à simetria do problema, pode-se considerar que $\partial C / \partial \theta = 0$. Além disso, caso o diâmetro do disco seja muito maior do que a espessura da camada de difusão, o transporte de massa ocorre somente na direção axial, de modo que, $\partial C / \partial r = 0$. Nestas circunstâncias, a componente normal da velocidade v_z é a responsável pelo transporte de massa entre o seio da

solução e a superfície do disco. Em termos analíticos, tem-se::

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial \theta} = 0 \quad (3.73)$$

A partir destas considerações, pode-se reescrever a Eq. 3.72 da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dz} \left(D \frac{dC}{dz} \right) - v_z \frac{dC}{dz} \quad (3.74)$$

Considerando a validade da equação de Stokes-Einstein, dada por:

$$D(z)\nu(z) = D(\infty)\nu(\infty) = cte \quad (3.75)$$

pode-se obter o coeficiente de difusão em função da distância em relação a superfície do disco rotatório. Logo

$$D(z) = \frac{D(\infty)\nu(\infty)}{\nu(z)} \quad (3.76)$$

onde $\nu(z)$ corresponde a viscosidade cinemática numa determinada distância z em relação a superfície do eletrodo e $\nu(\infty)$ e $D(\infty)$ correspondem, respectivamente, a viscosidade cinemática e o coeficiente de difusão no seio da solução. A partir da Eq. 3.76, verifica-se que, se a viscosidade cinemática do sistema for constante, D também será constante. Como está sendo considerada a existência de um gradiente de viscosidade neste trabalho, a Eq. 3.74 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} + v_z \frac{dC}{dz} = \frac{dD}{dz} \frac{dC}{dz} + D \frac{d^2C}{dz^2} \quad (3.77)$$

Conforme visto no capítulo 3.1, a velocidade de rotação do eletrodo é considerada

modulada senoidalmente (Eq. 3.5) e a amplitude de modulação, ($\Delta\Omega$ ou $\tilde{\Omega}$), é bem pequena, o que faz com que a relaxação das variáveis do sistema também seja senoidal. Portanto, para essa perturbação,

$$\nu = \bar{\nu} + \varepsilon\tilde{\nu} \exp(j\omega t) \quad (3.78)$$

$$C = \bar{C} + \tilde{C} \exp(j\omega t) \quad (3.79)$$

Substituindo a Eq. 3.78 na Eq. 3.76, pode-se escrever que

$$D = \frac{D(\infty)\nu(\infty)}{(\bar{\nu} + \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})} \cdot \frac{(\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})}{(\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})} \quad (3.80)$$

ou

$$D = \frac{D(\infty)\nu(\infty)(\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})}{(\bar{\nu})^2 - (\varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})^2} \quad (3.81)$$

Como $\tilde{\nu}^2$ é muito pequeno,

$$D = \frac{D(\infty)\nu(\infty)(\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})}{(\bar{\nu})^2} \quad (3.82)$$

Mas,

$$\frac{\nu(\infty)}{D(\infty)} = S_c \quad (3.83)$$

corresponde ao número de Schmidt (S_c). Logo, pode-se reescrever a Eq. 3.82:

$$D = \frac{\nu(\infty)}{S_c} \cdot \frac{\nu(\infty)}{(\bar{\nu})^2} \cdot (\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t}) \quad (3.84)$$

e, conseqüentemente, a derivada de D é dada por:

$$\frac{dD}{dz} = \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \right) - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{\tilde{v}}{(\bar{v})^2} \right) \quad (3.85)$$

Substituindo as relações dadas por 3.84 e 3.85 na Eq. 3.77, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} + v_z \frac{dC}{dz} &= \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{dC}{dz} - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\tilde{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{dC}{dz} + \\ &+ \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \frac{d^2C}{dz^2} - \frac{\varepsilon e^{j\omega t}}{Sc} \left(\frac{\nu(\infty)}{\bar{v}} \right)^2 \tilde{v} \frac{d^2C}{dz^2} \end{aligned} \quad (3.86)$$

Substituindo as expressões de v_z e C , dadas pelas Eqs. 3.9 e 3.79, pode-se reescrever a Eq. 3.86 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} j\omega e^{j\omega t} \tilde{C} + \bar{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} + e^{j\omega t} \bar{v}_z \frac{d\tilde{C}}{dz} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} &= \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\bar{C}}{dz} + \\ &+ e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\tilde{C}}{dz} - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\tilde{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\bar{C}}{dz} + \\ &+ \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \frac{d^2\bar{C}}{dz^2} + e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \frac{d^2\tilde{C}}{dz^2} - \frac{\varepsilon e^{j\omega t}}{Sc} \frac{[\nu(\infty)]^2}{(\bar{v})^2} \tilde{v} \frac{d^2\bar{C}}{dz^2} \end{aligned} \quad (3.87)$$

Partindo da Eq. 3.87, obtém-se:

Caso Estacionário:

$$\bar{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} = \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\bar{v}} \right) \frac{d\bar{C}}{dz} + \frac{[\nu(\infty)]^2}{\bar{v}Sc} \frac{d^2\bar{C}}{dz^2} \quad (3.88)$$

Caso não Estacionário:

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{C} + \bar{v}_z \frac{d\tilde{C}}{dz} - \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\bar{v}} \right) \frac{d\tilde{C}}{dz} - \frac{[\nu(\infty)]^2}{\bar{v}Sc} \frac{d^2\tilde{C}}{dz^2} &= \\ = -\varepsilon \left\{ \tilde{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} + \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\tilde{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\bar{C}}{dz} + \frac{\tilde{v}}{Sc} \left(\frac{\nu(\infty)}{\bar{v}} \right)^2 \frac{d^2\bar{C}}{dz^2} \right\} \end{aligned} \quad (3.89)$$

3.2.1 Transporte de Massa Estacionário

Considerando a distância adimensional ξ definida pela Eq. 3.21 e que a componente da velocidade \bar{v}_z é dada por 3.24, definindo a concentração adimensional $\bar{\theta}$ como sendo dada por:

$$\bar{\theta}(\xi) = \frac{\bar{C}(\xi) - C(\infty)}{C(0) - C(\infty)} \quad (3.90)$$

onde $\bar{C}(\xi)$ corresponde a concentração estacionária a uma distância ξ da superfície do disco, $C(0)$ corresponde a concentração na superfície do disco e $C(\infty)$ a concentração no seio da solução, considerando a relação dada pela Eq. 3.25, fazendo as devidas simplificações pode-se reescrever a Eq. 3.88 como segue:

$$\frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} = \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (3.91)$$

onde $\bar{\nu}^*$ é dado por:

$$\bar{\nu}^* = \exp \left[m \bar{\theta}(\xi) \right] \quad (3.92)$$

A Eq. 3.92 é uma simplificação da feita por Barcia et al. [1] da dependência entre a viscosidade e a concentração dada por Esteves et al. [21]. O parâmetro m presente na equação é uma constante definida por:

$$m = \ln [\nu(0)/\nu(\infty)] \quad (3.93)$$

As condições de contorno da Eq. 3.91 são:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\bar{\theta}(0) = 1 \quad (3.94)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$\bar{\theta}(\infty) = 0 \quad (3.95)$$

Fazendo a separação de variáveis na Eq. 3.91, tem-se:

$$\frac{d[\ln(d\bar{\theta}/d\xi)]}{d\xi} = \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \quad (3.96)$$

Integrando e, em seguida, aplicando a exponencial a ambos os lados da equação:

$$\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = K_1 \cdot \exp \left\{ \int_0^\xi \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] d\xi \right\} \quad (3.97)$$

sendo K_1 uma constante de integração. Integrando ambos os lados desta última equação e manipulando-a adequadamente:

$$\bar{\theta} = K_1 \cdot \int_0^\xi \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi + K_2 \quad (3.98)$$

sendo K_2 uma outra constante de integração.

A Eq. 3.98 mostra a distribuição da concentração adimensional $\bar{\theta}$ em função de ξ , estando presentes na equação duas constantes a serem determinadas, K_1 e K_2 . Estas constantes podem ser determinadas a partir de [3]:

$$\xi = 0, \text{ então } \bar{\theta} = \bar{\theta}(0) = 1 \quad (3.99)$$

$$\xi = \infty, \text{ então } \bar{\theta} = \bar{\theta}(\infty) = 0 \quad (3.100)$$

(a) Cálculo de K_2 :

Reescrevendo a Eq. 3.98 para $\xi = 0$, obtem-se:

$$\bar{\theta}(0) = K_1 \cdot \int_0^0 \bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi + K_2 \quad (3.101)$$

$$K_2 = \bar{\theta}(0) \quad (3.102)$$

(b) Cálculo de K_1 :

Reescrevendo a Eq. 3.98 para $\xi = \infty$ e substituindo K_2 por $\bar{\theta}(0)$, obtem-se:

$$\bar{\theta}(\infty) = K_1 \cdot \int_0^\infty \bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi + \bar{\theta}(0) \quad (3.103)$$

$$K_1 = \frac{\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)}{\int_0^\infty \left[\bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right] d\xi} \quad (3.104)$$

Substituindo K_1 e K_2 nas Eqs. 3.97 e 3.98, obtem-se:

$$\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = \frac{[\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)] \bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right)}{\int_0^\infty \left[\bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right] d\xi} \quad (3.105)$$

$$\bar{\theta} = \frac{[\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \left[\bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right] d\xi} \int_0^\xi \bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi + \bar{\theta}(0) \quad (3.106)$$

3.2.2 Transporte de Massa Não Estacionário

Considerando que \bar{v}_z , \tilde{v}_z e ξ são dadas respectivamente por 3.24, 3.37 e 3.21, e que a frequência de modulação adimensional do disco (p) e a viscosidade flutuante adimensional são dadas por 3.38 e 3.39, pode-se reescrever a Eq. 3.89 como segue:

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\tilde{C} = \varepsilon \left\{ \frac{(\tilde{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - \right. \\
\left. - \frac{2\tilde{\nu}^*(\bar{\nu}^*)'}{(\bar{\nu}^*)^2} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} + \frac{\tilde{\nu}^*}{\bar{\nu}^*} [C(0) - C(\infty)] \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} + \right. \\
\left. + Sc\bar{\nu}^*h[C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right\} \quad (3.107)
\end{aligned}$$

Para a resolução da Eq. 3.107 é preciso saber como $\tilde{\nu}^*$ varia em função de ξ . Para definir este comportamento, serão consideradas duas hipóteses possíveis: $\tilde{\nu}^* = 0$ ou $\tilde{\nu}^* \neq 0$. A seguir, serão apresentados cálculos feitos considerando essas duas hipóteses separadamente.

3.2.2.1 Cálculos Feitos Considerando que Não Há Flutuação da Viscosidade

Neste caso, como $\tilde{\nu}^* = 0$, a Eq. 3.107 se reduz a

$$\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\tilde{C} = \varepsilon Sc\bar{\nu}^*h[C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (3.108)$$

cujas condições de contorno são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\tilde{C}(0) = \tilde{C}(0) \quad (3.109)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$\tilde{C}(\infty) = 0 \quad (3.110)$$

Para a resolução da Eq. 3.108 foi utilizado o método de redução de ordem [42].

Partindo da Eq. 3.108, tem-se que a homogênea desta equação é dada por:

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\theta_h}{d\xi} - Sc \bar{\nu}^* H \frac{d\theta_h}{d\xi} - jp Sc \bar{\nu}^* \theta_h = 0 \quad (3.111)$$

com as condições de contorno:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\theta_h(0) = 1 \quad (3.112)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$\theta_h(\infty) = 0 \quad (3.113)$$

Considerando que $\tilde{C} = \lambda \theta_h$, e a equação homogênea dada por 3.111, a Eq. 3.108 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{d^2\lambda}{d\xi^2} + \left[2 \frac{\theta'_h}{\theta_h} - Sc \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \frac{d\lambda}{d\xi} = \frac{\varepsilon}{\theta_h} Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (3.114)$$

Considerando que $\chi = d\lambda/d\xi$, obtem-se:

$$\frac{d\chi}{d\xi} + \left[2 \frac{\theta'_h}{\theta_h} - Sc \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \chi = \frac{\varepsilon}{\theta_h} Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (3.115)$$

A homogênea da equação acima é dada por:

$$\frac{d\chi_h}{d\xi} + \left[2 \frac{\theta'_h}{\theta_h} - Sc \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \chi_h = 0 \quad (3.116)$$

Resolvendo analiticamente a Eq. 3.116, obtem-se:

$$\chi_h = \frac{K_3 \bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_{\xi}^0 \bar{\nu}^* H d\xi \right) \quad (3.117)$$

sendo K_3 uma constante de integração. Considerando que $\chi = \chi_h Y$, substituindo esta igualdade na Eq. 3.115 e considerando a relação dada por 3.117, obtem-se:

$$\frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\theta_h \chi_h} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (3.118)$$

Como χ_h é dado por 3.117 e $d\bar{\theta}/d\xi$ é dado por 3.105, a Eq. 3.118 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$Y = \frac{\varepsilon Sc}{K_3} \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^{\infty} \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi + K_4 \quad (3.119)$$

sendo K_4 uma constante de integração. Como $\chi = d\lambda/d\xi$ e $\chi = \chi_h Y$, considerando as relações dadas pelas Eqs. 3.117 e 3.119 e que $K_3 K_4 = K_5$, obtem-se:

$$\lambda = \varepsilon Sc \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^{\infty} \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \int_0^{\xi} \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* H d\xi \right) \cdot \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi + K_5 \int_0^{\xi} \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right] d\xi + K_6 \quad (3.120)$$

sendo K_6 uma constante de integração.

Como $\tilde{C} = \lambda \theta_h$, ao se considerar a relação dada por 3.120, obtem-se:

$$\tilde{C} = \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^{\infty} \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^{\xi} \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* H d\xi \right) \cdot \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi + K_5 \theta_h \int_0^{\xi} \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^{\xi} \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right] d\xi + K_6 \theta_h \quad (3.121)$$

Aplicando as condições de contorno dadas por 3.128, 3.129, 3.131 e 3.132, utilizando a Eq. 3.121 obtem-se o valor das constantes K_5 e K_6 :

$$K_6 = \tilde{C}(0) \quad (3.122)$$

$$K_5 = -\frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp(\bar{\nu}^* H d\xi) d\xi} \int_0^\infty \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \quad (3.123)$$

Logo, tem-se:

$$\begin{aligned} \tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) d\xi} \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \right. \\ & \cdot \left. \int_0^\xi \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi - \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp(\bar{\nu}^* H d\xi) d\xi} \\ & \cdot \int_0^\infty \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \right] d\xi + \tilde{C}(0) \theta_h \end{aligned} \quad (3.124)$$

Este resultado mostra a relaxação da concentração, \tilde{C} , considerando que o gradiente de viscosidade não relaxa. A seguir, serão apresentados resultados obtidos considerando $\tilde{\nu}^* \neq 0$.

3.2.2.2 Cálculos Feitos Considerando a Flutuação da Viscosidade

Neste caso, foi considerada a existência de um perfil de viscosidade flutuante $\tilde{\nu}^*$ em função de ξ . Entretanto, ao contrário de $\bar{\nu}^*$, cuja expressão utilizada por Barcia et al. [1], em 2008, baseada no estudo experimental feito por Esteves et al. [21], não existe na literatura nenhuma proposta para dependência entre $\tilde{\nu}^*$ e ξ . Levando em conta que a relaxação da viscosidade é devida a relaxação do perfil de concentração, foi considerado, de forma inteiramente “ad hoc”, que o perfil de viscosidade $\tilde{\nu}^*$ é dado por:

$$\varepsilon \tilde{\nu}^* = \frac{mk \tilde{C}}{C(0) - C(\infty)} \quad (3.125)$$

sendo k uma constante arbitrária e m definido por 3.93. Logo:

$$\frac{d(\varepsilon\tilde{\nu}^*)}{d\xi} = \left(\frac{mk}{C(0) - C(\infty)} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} \quad (3.126)$$

Substituindo as relações 3.125 e 3.126 na Eq. 3.107, obtem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} + \left(\frac{2mk}{(\bar{\nu}^*)^2} \frac{\tilde{C}'(\bar{\nu}^*)' d\bar{\theta}}{d\xi} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \tilde{C} - \\ - jSc\bar{\nu}^*p\tilde{C} = \varepsilon Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (3.127)$$

cujas condições de contorno são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\tilde{C}(0) = \tilde{C}'(0) \quad (3.128)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$\tilde{C}(\infty) = 0 \quad (3.129)$$

Adotando o mesmo procedimento que foi utilizado no caso da viscosidade não flutuante, a equação homogênea da Eq. 3.127 pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d\theta_h}{d\xi} + \left(\frac{2mk}{(\bar{\nu}^*)^2} \frac{\tilde{C}'(\bar{\nu}^*)' d\bar{\theta}}{d\xi} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \theta_h - \\ - jSc\bar{\nu}^*p\tilde{C} = 0 \end{aligned} \quad (3.130)$$

cujas condições de contorno são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\theta_h(0) = 1 \quad (3.131)$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$\theta_h(\infty) = 0 \quad (3.132)$$

Considerando que $\tilde{C} = \lambda\theta_h$, e a equação homogênea dada por 3.130, trabalhando a Eq. 3.127, pode-se reescrevê-la da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\lambda}{d\xi^2} + 2\frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} \frac{d\lambda}{d\xi} - \left[Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \frac{d\lambda}{d\xi} = \\ = \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\theta_h} [(C(0) - C(\infty))] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (3.133)$$

Considerando que $d\lambda/d\xi = \chi$, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\chi}{d\xi} + \left[2\frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} - Sc\bar{\nu}^*H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \chi = \\ = \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\theta_h} [(C(0) - C(\infty))] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (3.134)$$

sendo a equação homogênea de 3.134 dada por:

$$\frac{d\chi_h}{d\xi} + \left[2\frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} - Sc\bar{\nu}^*H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \chi_h = 0 \quad (3.135)$$

Resolvendo a Eq. 3.135, obtem-se:

$$\chi_h = \frac{K_3 \bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \quad (3.136)$$

sendo K_3 uma constante de integração. Considerando que $\chi = \chi_h Y$, substituindo esta relação na Eq. 3.134 e considerando a relação dada por 3.136, obtem-se:

$$\frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\chi_h \theta_h} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (3.137)$$

Como χ_h é dado por 3.136 e $d\bar{\theta}/d\xi$ é dado por 3.105, pode-se reescrever a Eq. 3.137:

$$Y = \frac{\varepsilon Sc}{K_3} \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp(Sc \int_0^\infty \bar{\nu}^* H d\xi) d\xi} \right\} \int_0^\xi \frac{h \theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\infty \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi + K_4 \quad (3.138)$$

sendo K_4 uma constante de integração. Como $\chi = d\lambda/d\xi$ e $\chi = \chi_h Y$, considerando as relações dadas pelas Eqs. 3.136 e 3.138 e que $K_3 K_4 = K_5$, tem-se:

$$\begin{aligned} \lambda = & \frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp(Sc \int_0^\infty \bar{\nu}^* H d\xi) d\xi} \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right] \right. \\ & \left. \cdot \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \int_0^\xi \frac{h \theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi \right\} d\xi + \\ & + K_5 \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \right\} d\xi + K_6 \quad (3.139) \end{aligned}$$

sendo K_6 uma constante de integração.

Como $\tilde{C} = \lambda \theta_h$, ao considerar a relação dada por 3.139, obtem-se:

$$\begin{aligned}
\tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right] \right. \\
& \cdot \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} \left. \right\} d\xi + \\
& + K_5 \theta_h \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \right\} d\xi + \\
& + \theta_h K_6
\end{aligned} \tag{3.140}$$

As condições de contorno de \tilde{C} são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\tilde{C}(0) = \tilde{C}(0) \tag{3.141}$$

No seio da solução ($\xi = \infty$):

$$\tilde{C}(\infty) = 0 \tag{3.142}$$

Essas condições de contorno, juntamente com as condições de contorno de θ_h , dadas por 3.131 e 3.132, possibilitam encontrar o valor de K_5 e K_6 através da Eq. 3.140. Tais constantes são dadas por:

$$K_6 = \tilde{C}(0) \tag{3.143}$$

$$K_5 = - \frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\infty \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi \tag{3.144}$$

Logo, tem-se:

$$\begin{aligned}
\tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right. \\
& \cdot \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{v}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} \left. \right\} d\xi - \\
& - \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\infty \frac{h\theta_h \bar{v}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi. \\
& \cdot \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \right\} d\xi + \tilde{C}(0)\theta_h \quad (3.145)
\end{aligned}$$

Esta equação mostra o perfil da concentração flutuante em função de ξ levando em conta que existe uma relaxação do gradiente de viscosidade devido à relaxação do gradiente de concentração. Como seria de se esperar, quando $k = 0$, a Eq. 3.145 se reduz a Eq. 3.124.

3.3 Cálculo da Impedância Eletro-hidrodinâmica

A seguir tem-se, reescrita, a expressão da relaxação da concentração, no caso em que a viscosidade oscila (Eq. 3.145).

$$\begin{aligned}
\tilde{C} = & \frac{\varepsilon \theta_h [C(0) - C(\infty)]}{\bar{v}^*(0)} \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \right) \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \left[\exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right] \right. \\
& \left[\exp \left(mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right) \right] \cdot \left[Sc \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{v}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} - W \right] \left. \right\} d\xi + \\
& + \tilde{C}(0)\theta_h \quad (3.146)
\end{aligned}$$

onde

$$\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = \frac{[\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]\bar{v}^*(0)}{\int_0^\infty \bar{v}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi} \quad (3.147)$$

e

$$W = Sc \int_0^\infty \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi \quad (3.148)$$

sendo h a velocidade não estacionária adimensional na direção axial. Conforme já foi dito anteriormente (final da seção 3.2), quando $k = 0$, a Eq. 3.145 se reduz ao caso em que a viscosidade não oscila, Eq. 3.124. Nestas condições, neste capítulo, os cálculos inicialmente serão restritos a Eq. 3.146, ou seja, ao caso em que a viscosidade oscila. Entretanto, ao final deste capítulo, abordaremos o caso em que viscosidade não oscila, aplicando $k = 0$ aos resultados obtidos.

Derivando a Eq. 3.146 obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{C}}{d\xi} = & \frac{\varepsilon(\theta_h)'[C(0) - C(\infty)]}{\bar{\nu}^*(0)} \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \right) \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \left[\exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right] \right. \\ & \left. \left[\exp \left(mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right) \right] \cdot \left[Sc \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} - W \right] \right\} d\xi + \\ & + \frac{\varepsilon[C(0) - C(\infty)]}{\theta_h} \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \right) \left[\exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right] \cdot \\ & \left[\exp \left(mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right) \right] \cdot \left[Sc \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} - W \right] + \\ & + \tilde{C}'(0)(\theta_h)' \end{aligned} \quad (3.149)$$

Fazendo $\xi = 0$ e considerando que $\theta_h(0) = 1$,

$$\frac{d\tilde{C}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} = \tilde{C}'(0) (\theta_h)'(0) + \varepsilon[C(0) - C(\infty)] \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \Big|_{\xi=0} \right) W \quad (3.150)$$

Como $\bar{\theta}$ é dado pela Eq. 3.90, tem-se que

$$\frac{d\bar{C}(\xi)}{d\xi} = [C(0) - C(\infty)] \frac{\bar{\theta}(\xi)}{d\xi} \quad (3.151)$$

Logo, a Eq. 3.150 pode ser reescrita como segue

$$\left. \frac{d\tilde{C}}{d\xi} \right|_{\xi=0} = \tilde{C}(0)(\theta_h)'(0) + \varepsilon \left(\left. \frac{d\bar{C}}{d\xi} \right|_{\xi=0} \right) W \quad (3.152)$$

A partir dessa expressão, tem-se [3] a impedância eletro-hidrodinâmica (Z_{EHD}) em modo galvanostático:

$$Z_{EHD} = -\frac{\tilde{V}}{\tilde{\Omega}} Z_D W \quad (3.153)$$

e em modo potenciostático:

$$Z_{EHD} = \frac{\tilde{i}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{i}}{\bar{\Omega}} W \quad (3.154)$$

sendo \tilde{V} a resposta do sistema em potencial à perturbação na velocidade de rotação do disco, \bar{i} corrente estacionária, \tilde{i} a resposta do sistema em corrente à perturbação na velocidade de rotação do disco e, Z_D , a impedância de difusão [3]. Neste trabalho a Z_{EHD} foi considerada somente em modo potenciostático. Substituindo o valor de W , dado pela Eq. 3.148, na Eq. 3.154 e levando em conta que:

$$h \simeq -f'(0, p)\xi^2 \quad (3.155)$$

como $f'(0, p)$ não varia com ξ , pode-se escrever:

$$\frac{Z_{EHD}(p)}{Z_{EHD}(0)} = \frac{f'(0,p)}{f'(0,0)} \left\{ \frac{\int_0^\infty \frac{\xi^2 \theta_h(p) \bar{v}^*(p)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] d\xi}{\int_0^\infty \frac{\xi^2 \theta_h(0) \bar{v}^*(0)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] d\xi} \right\} \quad (3.156)$$

A Eq. 3.156 mostra o produto de duas razões que definem a função de transferência hidrodinâmica (Z_{HD}) e a função de transferência convectiva (Z_C), ou seja,

$$Z_{HD} = \frac{f'(0,p)}{f'(0,0)} \quad (3.157)$$

e

$$Z_C = \frac{\int_0^\infty \frac{\xi^2 \theta_h(p) \bar{v}^*(p)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] d\xi}{\int_0^\infty \frac{\xi^2 \theta_h(0) \bar{v}^*(0)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{v}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] d\xi} \quad (3.158)$$

Nestas circunstâncias, pode-se reescrever a Z_{EHD} normalizada, Eq. 3.156, na forma:

$$\frac{Z_{EHD}(p)}{Z_{EHD}(0)} = (Z_{HD})(Z_C) \quad (3.159)$$

Levando em conta que $f' = f_1 + j f_2$ e $\theta_h = (\theta_h)_1 + j(\theta_h)_2$, tem-se que

$$Z_{HD} = (Z_{HD})_1 + j(Z_{HD})_2 \quad (3.160)$$

e

$$Z_C = (Z_C)_1 + j(Z_C)_2 \quad (3.161)$$

onde

$$(Z_{HD})_1 = \frac{f'_1(0, p)}{f'_1(0, 0)} \quad (3.162)$$

$$(Z_{HD})_2 = \frac{f'_2(0, p)}{f'_1(0, 0)} \quad (3.163)$$

e

$$(Z_C)_1 = \frac{\int_0^\infty \frac{\xi^2(\theta_h)_1(p) \bar{\nu}^*(p)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi}{\int_0^\infty \frac{\xi^2(\theta_h)_1(0) \bar{\nu}^*(0)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi} \quad (3.164)$$

$$(Z_C)_2 = \frac{\int_0^\infty \frac{\xi^2(\theta_h)_2(p) \bar{\nu}^*(p)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi}{\int_0^\infty \frac{\xi^2(\theta_h)_2(0) \bar{\nu}^*(0)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi} \quad (3.165)$$

Portanto, a Eq. 3.159 pode ser reescrita como

$$Z_{EHD} = (Z_{EHD})_1 + j(Z_{EHD})_2 \quad (3.166)$$

onde:

$$(Z_{EHD})_1 = [(Z_{HD})_1][(Z_C)_1] - [(Z_{HD})_2][(Z_C)_2] \quad (3.167)$$

e

$$(Z_{EHD})_2 = [(Z_{HD})_1][(Z_C)_2] + [(Z_{HD})_2][(Z_C)_1] \quad (3.168)$$

Representando na forma polar, reescreve-se a amplitude e a fase da impedância eletro-hidrodinâmica como segue:

$$\text{Amplitude } (Z_{EHD}) = \sqrt{\frac{[(Z_{EHD})_1(p)]^2 + [(Z_{EHD})_2(p)]^2}{[(Z_{EHD})_1(0)]^2 + [(Z_{EHD})_2(0)]^2}} \quad (3.169)$$

e

$$\text{Fase}(Z_{EHD}) = \left(\frac{180}{\pi}\right) \arctg \left[\frac{(Z_{EHD})_2}{(Z_{EHD})_1} \right] \quad (3.170)$$

A impedância eletro-hidrodinâmica para o caso em que a viscosidade não oscila pode ser obtida considerando-se $k = 0$. Nestas condições, a amplitude reduzida e a fase da Z_{EHD} continuam sendo dadas pelas Eqs. 3.169 e 3.170, cujos termos são definidos pelas Eqs. 3.167 e 3.168. A modificação é que a parte real e a parte imaginária das funções de transferência convectivas, dadas anteriormente por 3.164 e 3.165, passam a ser dadas por:

$$(Z_C)_1 = \frac{\int_0^\infty \xi^2 (\theta_h)_1(p) \bar{v}^*(p) d\xi}{\int_0^\infty \xi^2 (\theta_h)_1(0) \bar{v}^*(0) d\xi} \quad (3.171)$$

$$(Z_C)_2 = \frac{\int_0^\infty \xi^2 (\theta_h)_2(p) \bar{v}^*(p) d\xi}{\int_0^\infty \xi^2 (\theta_h)_2(0) \bar{v}^*(0) d\xi} \quad (3.172)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Resultados Estacionários

4.1.1 Resultados da Hidrodinâmica

Conforme já foi comentado anteriormente, o problema estacionário foi abordado neste trabalho através da resolução acoplada das equações hidrodinâmicas, 3.26-3.28, e da equação da difusão-convectiva, 3.91:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2F + H' = 0 \\ F^2 + G^2 + HF' - (\bar{\nu}^*)'F' - \bar{\nu}^*F'' = 0 \\ 2FG + HG' - (\bar{\nu}^*)'G' - \bar{\nu}^*G'' = 0 \\ \bar{\theta}'' - \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^*ScH \right] \bar{\theta}' = 0 \end{array} \right.$$

Para a resolução deste sistema de equações utilizou-se o perfil de viscosidade dado pela Eq. 3.92, que foi renumerado neste capítulo para facilitar a exposição dos resultados,

$$\bar{\nu}^* = \exp [m \bar{\theta}(\xi)] \quad (4.1)$$

e as condições de contorno dadas por 3.29-3.34 e por 3.94 e 3.95.

A Fig. 4.1 mostra resultados obtidos para as funções F , G e H em função de ξ , para os gradientes de viscosidade $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7 e na ausência de gradiente de viscosidade, $\nu^*(0) = 1$, mantendo o número de Schmidt constante e igual a 2000. Conforme pode-se observar nesta figura, a forma geral das funções não se altera

devido a presença do gradiente de viscosidade.

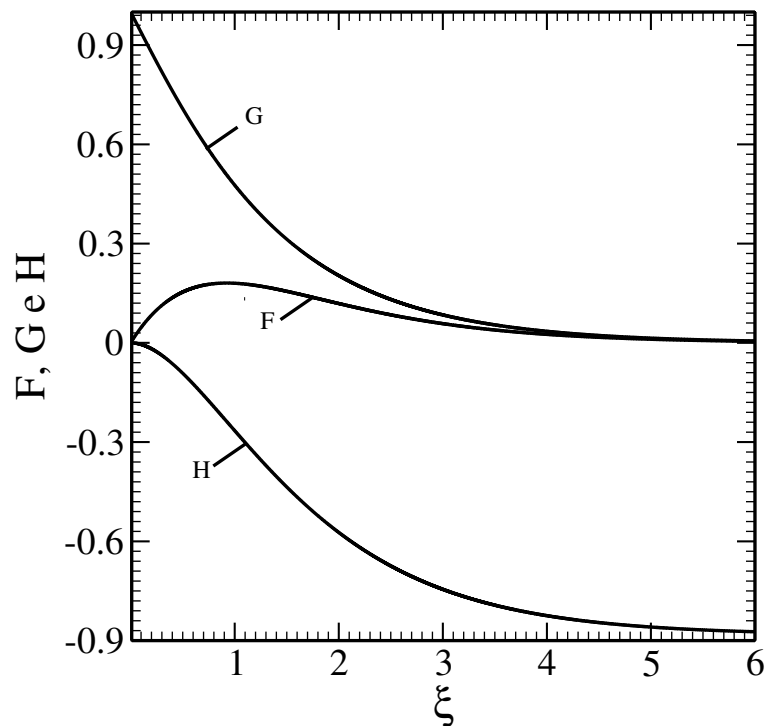


Figura 4.1: Perfis hidrodinâmicos estacionários das velocidades nas direções radial (F), azimutal (G) e axial (H) obtidos com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7 .

Entretanto, observa-se nas Figs. 4.2-4.4 que as funções F , G e H mudam nas vizinhanças do eletrodo conforme o valor do gradiente de viscosidade é modificado.

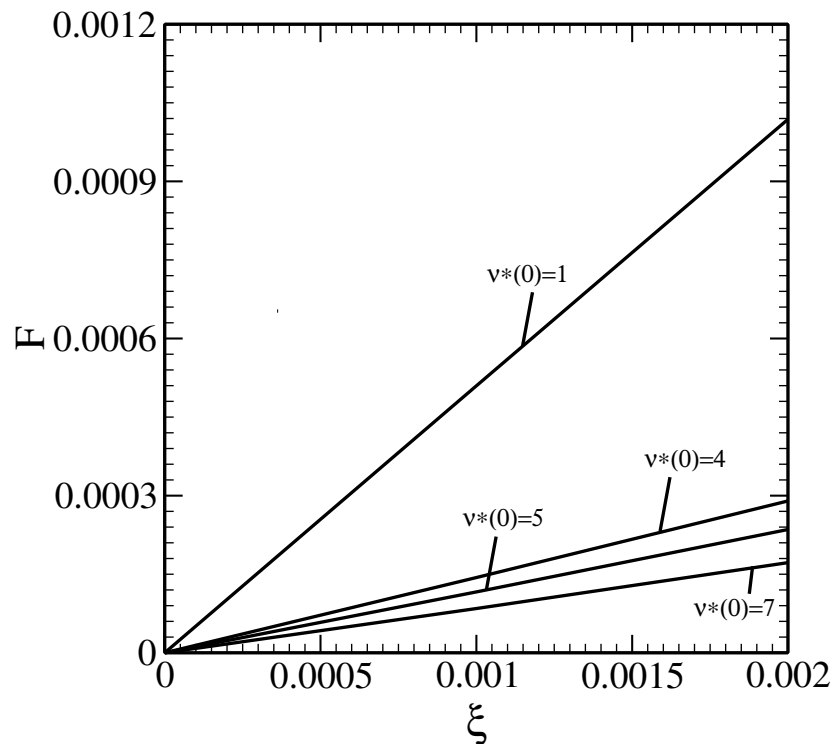


Figura 4.2: Perfil de F nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7 .

As Figs. 4.2-4.4 mostram que as funções F , G e H têm comportamentos diferentes nas vizinhanças da superfície do eletrodo em função do aumento do gradiente de viscosidade. Conforme se observa na Fig. 4.2 a função F tem um comportamento aproximadamente linear e o valor de F diminui à medida que o gradiente de viscosidade aumenta. Além disso, a inclinação também diminui à medida que o gradiente de viscosidade aumenta.

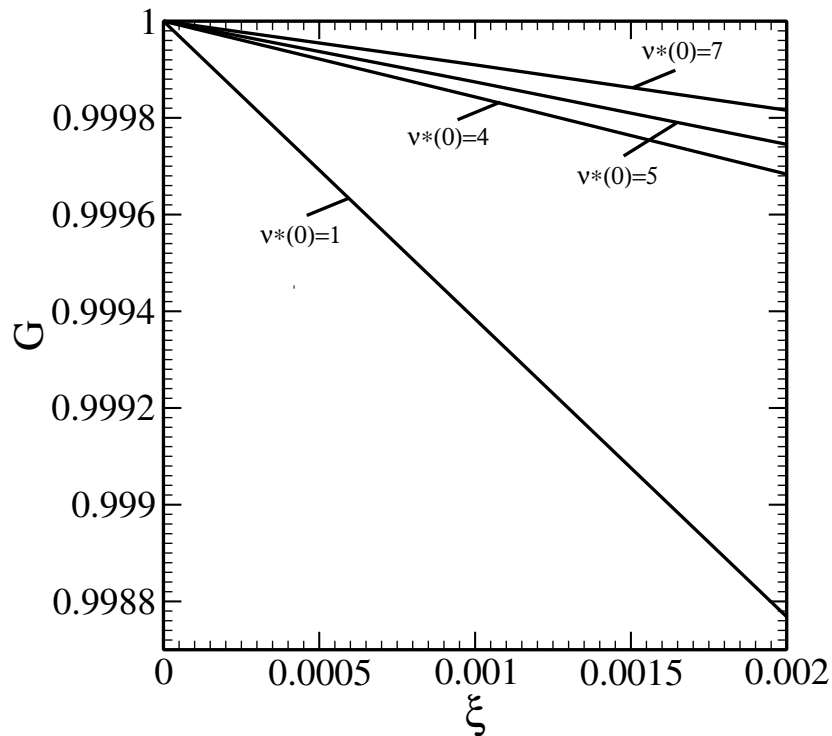


Figura 4.3: Perfil de G nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7 .

O comportamento visto na Fig. 4.2 indica que a componente radial da velocidade diminui quando a viscosidade aumenta. Do mesmo modo que F , a função G , vista na Fig. 4.3, também tem um comportamento aproximadamente linear nas vizinhanças da superfície do eletrodo, com uma inclinação que diminui à medida que o gradiente de viscosidade aumenta. Entretanto, ao contrário de F , o valor de G cresce quando a viscosidade aumenta, indicando que a componente azimutal da velocidade aumenta juntamente com a viscosidade. Este comportamento provavelmente decorre do aumento da espessura da camada estagnante na superfície do disco por conta do aumento do gradiente de viscosidade.

A Fig. 4.4 mostra que do mesmo modo que F (Fig. 4.2), o valor da função H diminui com o aumento do gradiente de viscosidade.

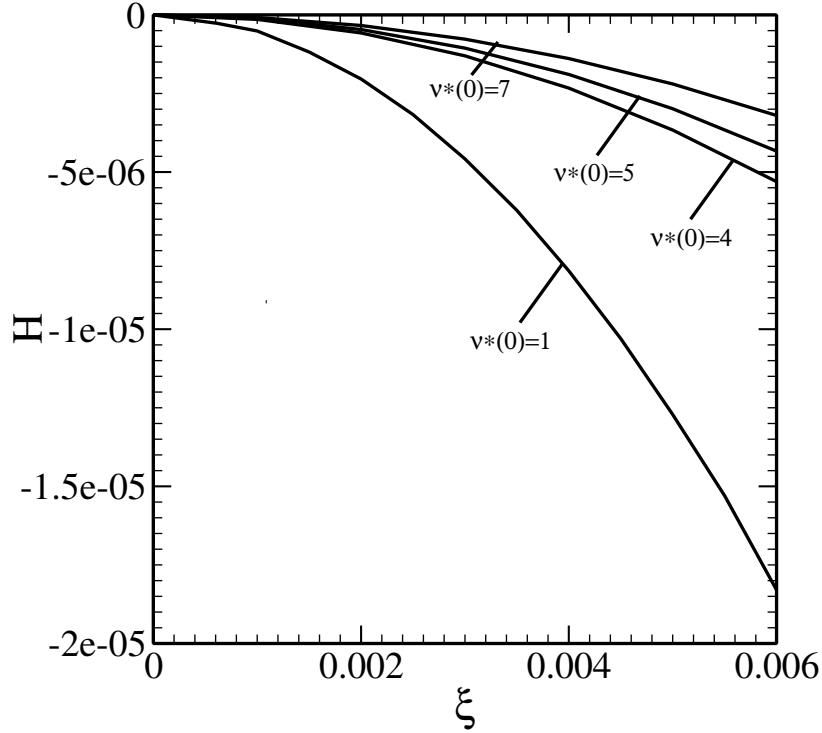


Figura 4.4: Perfil de H nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7 .

Entretanto, ao contrário de F e G , a função H não apresenta um comportamento linear nas vizinhanças do eletrodo (Fig. 4.4). Uma vez que a função H é a componente axial da velocidade adimensional na direção da superfície do disco, é inteiramente razoável que o valor de H diminua com o aumento da viscosidade. A questão da não linearidade nas vizinhanças da superfície do disco pode ser explicada desenvolvendo-se as funções F , G e H em séries de potência de forma análoga ao que foi feito por Cochran [25] na ausência de um gradiente de viscosidade:

$$F = F'(0)\xi + \frac{\{1 + F'(0)[\nu^*(0)]'\}}{2\nu^*(0)}\xi^2 \quad (4.2)$$

$$H = -F'(0)\xi^2 + \frac{\{1 + F'(0)[\nu^*(0)]'\}}{3\nu^*(0)}\xi^3 \quad (4.3)$$

Logo, quando $\xi \rightarrow 0$, observa-se que F e G variam linearmente, mas H tem um perfil parabólico. Além disso, a diminuição da inclinação de F em relação a ξ , à medida que o gradiente de viscosidade aumenta, mostrada na Fig. 4.2, indica que $F'(0)$ diminui com o aumento da viscosidade. Este resultado, que é claramente visto na Fig. 4.5, permite explicar a diminuição de H com o aumento da viscosidade nas

vizinhanças da superfície do eletrodo (quando $\xi \rightarrow 0$).

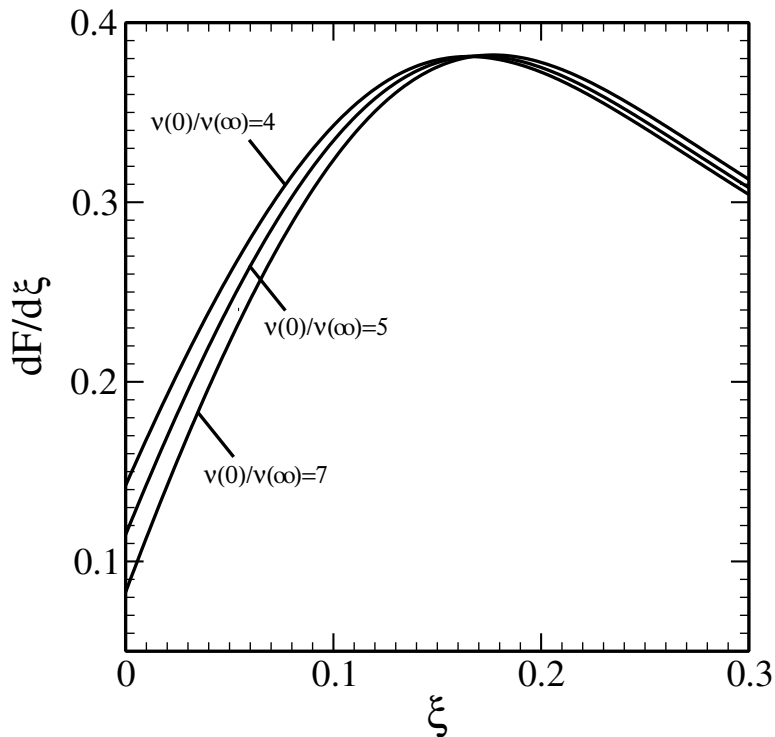


Figura 4.5: Derivadas de F ($dF/d\xi$) obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7 .

As Figs. 4.6-4.8 mostram a influência do número de Schmidt sobre o comportamento hidrodinâmico.

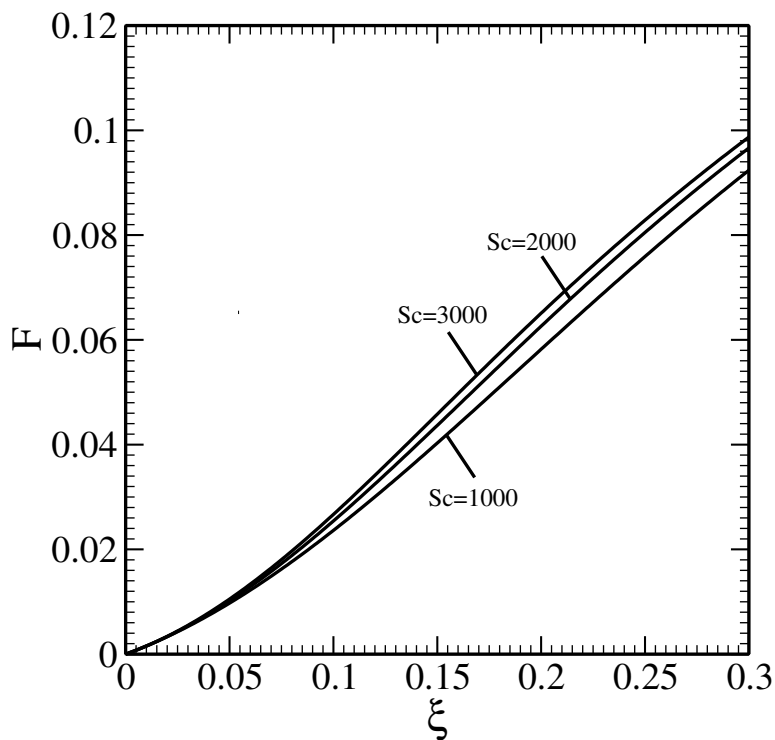


Figura 4.6: Perfil de F obtido com $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 .

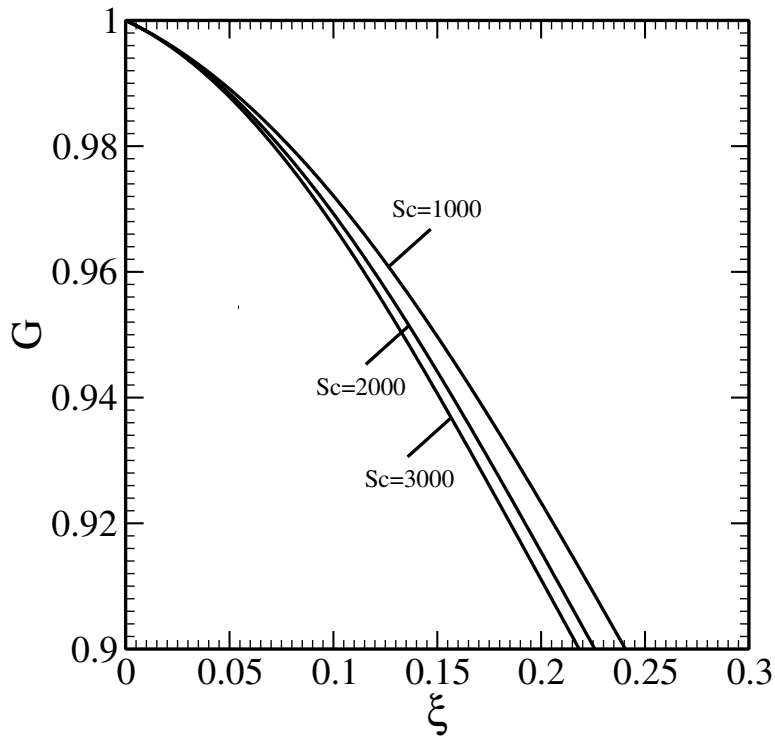


Figura 4.7: Perfil de G obtido com $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 .

Conforme observa-se nas Figs. 4.6-4.8, a influência no número de Schmidt só se dá longe da superfície do eletrodo. Neste caso, observa-se que F e H crescem com o aumento do número de Schmidt, enquanto G diminui.

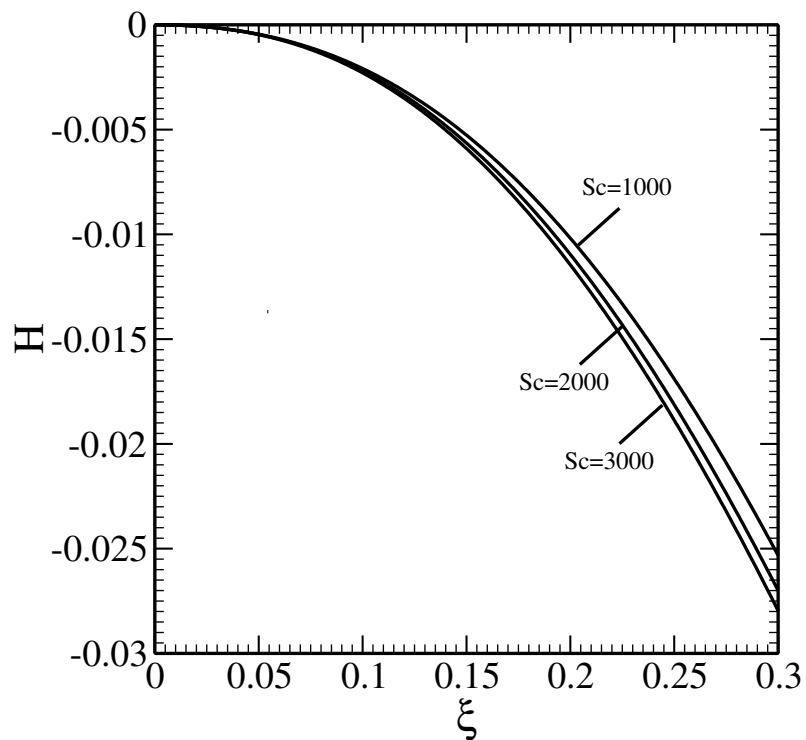


Figura 4.8: Perfil de H obtido com $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 .

Nas vizinhanças do disco não se observa nenhuma dependência das funções F , G e H em relação ao número de Schmidt, o que está de acordo com as expansões em séries de potências que foram vistas anteriormente. As séries descritas por 4.2-4.3 mostram que as funções F , G e H são independentes de Sc quando $\xi \rightarrow 0$. A dependência das componentes da velocidade hidrodinâmica em relação ao número de Schmidt decorre da influência do transporte de massa sobre o gradiente de viscosidade que, por sua vez, afeta a velocidade hidrodinâmica. É importante destacar que não há dependência de F , G e H em relação a Sc quando $\nu^*(0) = 1$, pois neste caso não há acoplamento entre as equações hidrodinâmicas e a equação da difusão convectiva. Para que possa existir o acoplamento é necessário que exista um gradiente de viscosidade. Logo, os resultados obtidos, tanto para a hidrodinâmica como para o transporte de massa, dependem do perfil de viscosidade quando existe o acoplamento.

A presença de um gradiente de viscosidade também altera o valor das funções adimensionais F , G e H nas proximidades do seio da solução. Entretanto, estes resultados não são discutidos nesta tese pois tem-se como objetivo verificar quais as alterações que a variação do gradiente de viscosidade provoca na camada de difusão, ou seja, nas vizinhanças da superfície do eletrodo. Neste sentido, nas Figs. 4.9-4.11 foram comparados os resultados obtidos ao se considerar o perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.1, com os resultados obtidos por Barcia et al. [2] usando o perfil dado por:

$$\bar{\nu}^*(\xi) = \nu^*(0) - (1 - \nu^*(0)) \left(\frac{15}{\Gamma(4/3)} \right) \int_0^\xi e^{(-15\xi)^3} d\xi \quad (4.4)$$

As Figs. 4.9-4.11 mostram que embora as equações que representam os perfis de viscosidade sejam aparentemente muito diferentes, as funções F , G e H apresentam os mesmos comportamentos em função de ξ . Observa-se que, para um mesmo valor de gradiente de viscosidade, o valor de F obtido com o perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.1 é mais elevado do que o valor de F obtido com o perfil de viscosidade dado por 4.4 em todos os valores de gradiente de viscosidade.

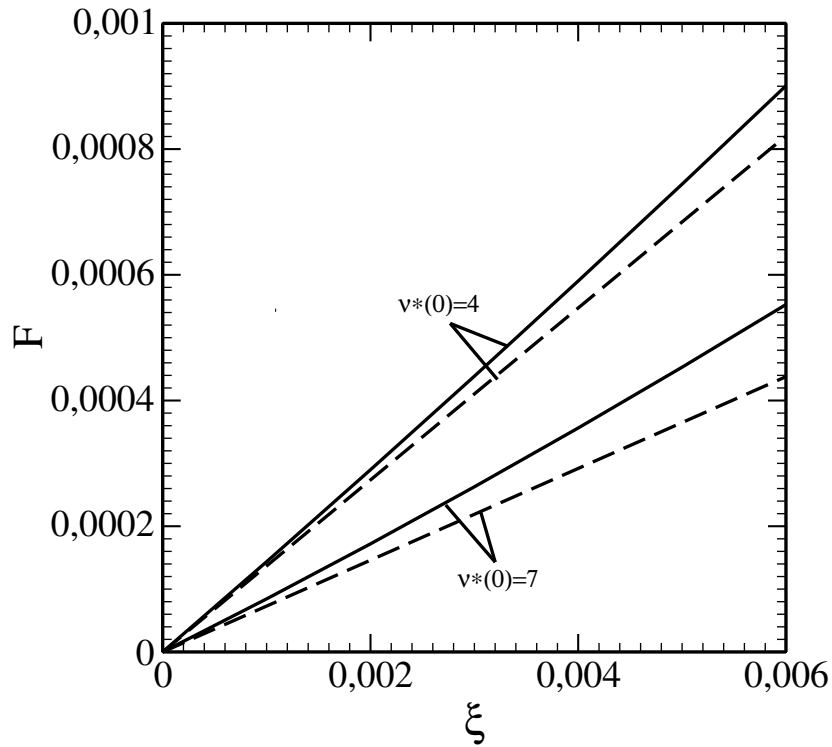


Figura 4.9: Perfil de F nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4$ e 7 , com os perfis de viscosidade dados por 4.1 (—) e por 4.4 (- - -).

A Fig. 4.10 mostra resultados contrários para G . Neste caso, G é maior quando o perfil de viscosidade é dado por 4.4.

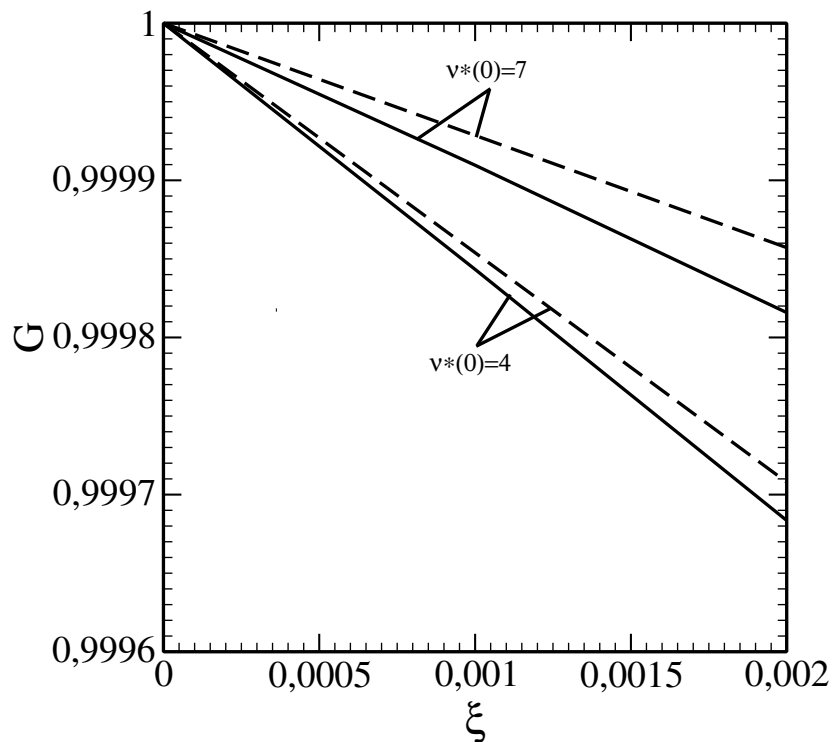


Figura 4.10: Perfil de G nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4$ e 7 , com os perfis de viscosidade dados por 4.1 (—) e por 4.4 (- - -).

O mesmo comportamento visto para G na Fig. 4.10, é visto para H na Fig. 4.11.

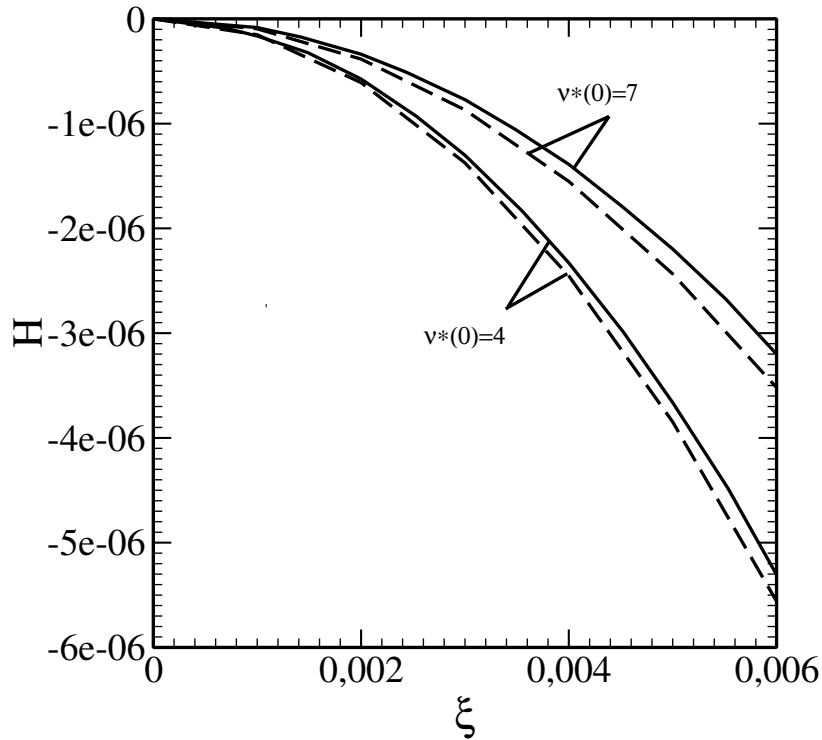


Figura 4.11: Perfil de H nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4$ e 7 , com os perfis de viscosidade dados por 4.1 (—) e por 4.4 (- - -).

O valor de H para todos os gradientes de viscosidade é sempre maior no caso em que se utiliza o perfil de viscosidade dado por 4.4. Entretanto, independente do perfil de viscosidade utilizado, as funções F e G são aproximadamente lineares nas vizinhanças da superfície do eletrodo, enquanto H é parabólico.

4.1.2 Perfis de Concentração

A equação de transporte de massa estacionário na presença de um gradiente de viscosidade é dada pela Eq. 3.91, que pode ser escrita na forma:

$$\frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - \bar{\nu}^* Sc H \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = 0 \quad (4.5)$$

ou

$$D^* \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} - D^* \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - Sc H \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = 0 \quad (4.6)$$

considerando que D^* é dado por 3.76 ($D^* = 1/\bar{\nu}^*$). Esta equação mostra a presença de vários termos que podem ser identificados como sendo mecanismos distintos de transporte de massa. O primeiro termo

$$D^* \frac{d^2 \bar{\theta}}{d\xi^2} \quad (4.7)$$

pode ser identificado como sendo o processo de transporte de massa devido a difusão molecular. O terceiro termo

$$Sc H \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (4.8)$$

pode ser identificado como sendo o processo de transporte de massa por convecção. O segundo termo

$$D^* \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (4.9)$$

mostra um mecanismo de transporte de massa que é devido a um gradiente de viscosidade. Caso esse gradiente não exista ($\nu^*(0) = 1$), este termo deixa de estar presente na Eq. 4.5.

Considerando-se os três termos, com o perfil de viscosidade sendo dado pela Eq. 4.1, o perfil da concentração adimensional $\bar{\theta}$ obtido pode ser visto na Fig. 4.12. Observa-se nesta figura que a presença do gradiente de viscosidade altera o perfil da concentração adimensional, mas que a espessura da camada de difusão permanece aproximadamente constante. Observa-se ainda que o perfil da concentração adimensional têm a concavidade mais pronunciada à medida que o gradiente de viscosidade aumenta, o que indica o aumento do gradiente de $\bar{\theta}$ (ou seja, de $d\bar{\theta}/d\xi$) com o aumento de $\bar{\nu}^*(0)$. Este resultado é claramente visto nas vizinhanças do eletrodo conforme mostra a Fig. 4.13

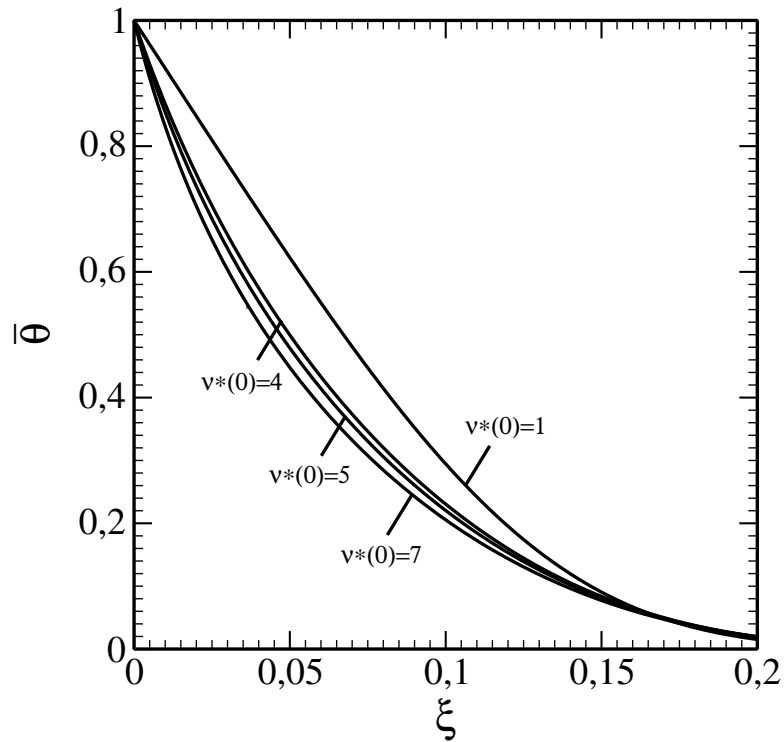


Figura 4.12: Perfil de $\bar{\theta}$ obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4, 5$ e 7 utilizando o perfil de viscosidade dado por 4.1.

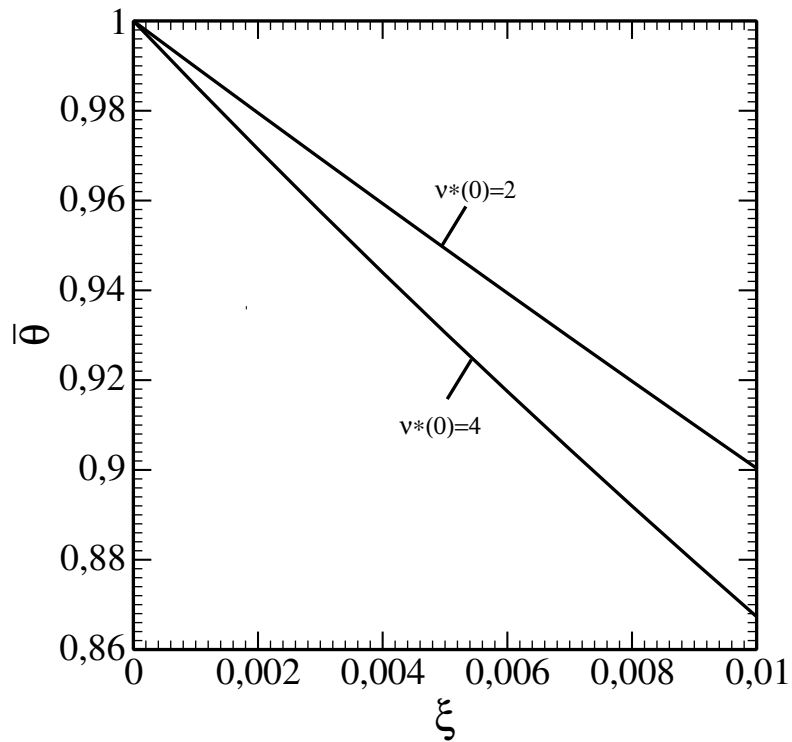


Figura 4.13: Perfil de $\bar{\theta}$ nas vizinhanças do eletrodo obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 2$ e 4 utilizando o perfil de viscosidade dado por 4.1.

De modo a analisar a influência do gradiente de viscosidade sobre os vários mecanismos de massa presentes na Eq. 4.6 foram obtidas as Tabelas 4.1-4.3

Tabela 4.1: Primeiro termo que compõe a Eq. 4.5 obtido considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7 .

$D^* \frac{d^2 \bar{\theta}}{d\xi^2}$ obtido com $Sc = 2000$			
ξ	$\nu^*(0) = 4$	$\nu^*(0) = 5$	$\nu^*(0) = 7$
0.0	73.5177	87.0667	110.5641
0.05	40.9248	40.9419	40.1342
0.1	34.4063	32.0398	28.8473
0.15	29.5353	27.1177	24.0039
0.2	18.1851	17.2142	15.8020
0.25	5.3060	5.3285	5.2663
0.3	0.4610	0.4945	0.5337
0.35	0.0075	0.0094	0.0099
0.4	0.0	0.0	0.0

Tabela 4.2: Segundo termo que compõe a Eq. 4.5 obtido considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7 .

$D^* \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi}$ obtido com $Sc = 2000$			
ξ	$\nu^*(0) = 4$	$\nu^*(0) = 5$	$\nu^*(0) = 7$
0.0	73.5482	87.1255	5.8215
0.05	34.3758	35.3522	8.6901
0.1	16.0556	16.1708	6.1300
0.15	4.9323	5.1127	2.2218
0.2	0.6445	0.7161	0.2975
0.25	0.0190	0.0234	0.0083
0.3	0.0001	0.0001	0.0
0.35	0.0	0.0	0.0
0.4	0.0	0.0	0.0

Tabela 4.3: Terceiro termo que compõe a Eq. 4.5 obtido considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4, 5$ e 7 .

$Sc H \frac{d\bar{\theta}}{d\xi}$ obtido com $Sc = 2000$			
ξ	$\nu^*(0) = 4$	$\nu^*(0) = 5$	$\nu^*(0) = 7$
0.0	0.0	0.0	0.0
0.05	6.5490	5.5898	2.7615
0.1	18.3507	15.8690	5.8531
0.15	24.6030	22.0050	6.6881
0.2	17.5406	16.4981	4.4120
0.25	5.2870	5.3052	1.3136
0.3	0.4610	0.4944	0.1169
0.35	0.0075	0.0094	0.0019
0.4	0.0	0.0	0.0

Conforme se observa nas Tabelas 4.1-4.3, o transporte de massa convectivo tende a diminuir à medida que se aumenta o gradiente de viscosidade. Este resultado pode ser explicado levando-se em conta a diminuição da velocidade axial, H , em função do aumento de $\bar{\nu}^*(0)$. Entretanto, embora $d\bar{\theta}/d\xi$ aumente, isto não é suficiente para compensar a diminuição de H .

Devido à diminuição do transporte de massa convectivo, a concentração na superfície aumenta, enquanto que no seio ela continua igual a zero. Como a espessura da camada de difusão permanece constante, o gradiente de viscosidade aumenta. Juntamente com o aumento de $d\bar{\theta}/d\xi$, observa-se nas Tabelas 4.1-4.2 o aumento do transporte de massa devido a difusão molecular e o transporte de massa devido a Eq. 4.9. Entretanto, este aumento do transporte de massa, devido aos mecanismos descritos pelas Eqs. 4.8 e 4.9, não é capaz de compensar a diminuição do transporte de massa convectivo, conforme será visto mais à frente.

A influência do número de Schmidt sobre o perfil de concentração é vista na Fig. 4.14. Do mesmo modo que para o gradiente de viscosidade, observa-se na Fig. 4.14 um aumento da concavidade do perfil de concentração e um aumento do gradiente de $\bar{\theta}$ à medida que o número de Schmidt aumenta (Tabela 4.4). Este aumento de $d\bar{\theta}/d\xi$ pode ser considerado como sendo devido à diminuição da camada de difusão.

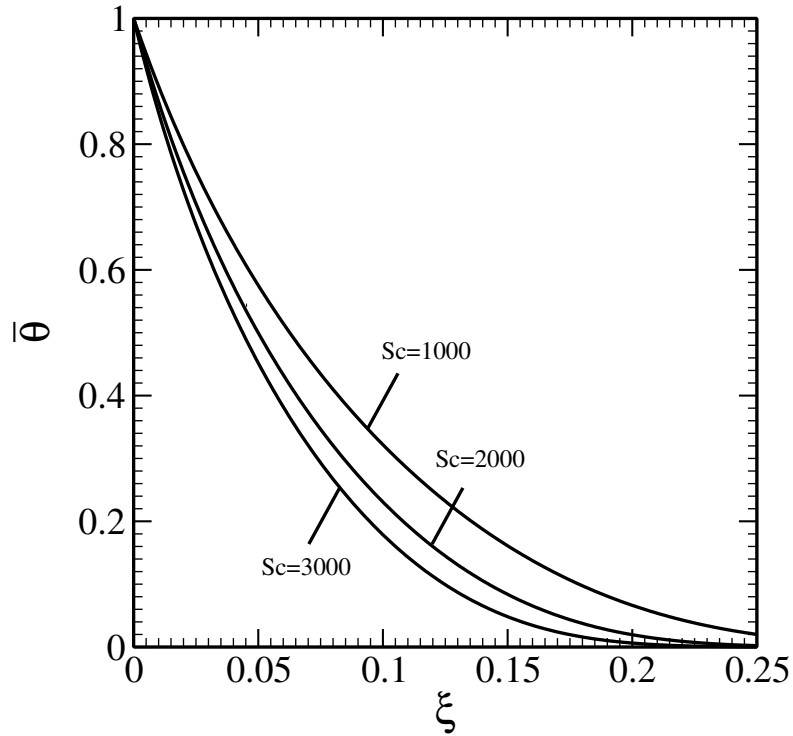


Figura 4.14: Perfil de $\bar{\theta}$ nas vizinhanças do eletrodo obtido $\nu^*(0) = 4$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 utilizando o perfil de viscosidade dado por 4.1.

Tabela 4.4: Valores referentes a $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$ obtidos em função de $\nu^*(0)$, considerando $Sc = 1000$ e $Sc = 2000$.

Valores de $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$		
$\nu^*(0)$	$Sc = 1000$	$Sc = 2000$
1,0	-6,00506092	-7,62106353
1,5	-6,00513346	-9,05263021
2,0	-8,18707027	-10,3104476
3,0	-9,99281335	-12,5476387
4,0	-11,6203060	-14,5676054
5,0	-13,1373239	-16,4520733
6,0	-14,5766521	-18,2408663
7,0	-15,9571262	-19,9569658
8,0	-17,2907772	-21,6150926
9,0	-18,5858599	-23,2253633
10,0	-19,8483402	-24,7951019

De modo geral, o aumento do gradiente de viscosidade, ou do número de Schmidt, torna mais lento o processo transiente associado ao transporte de massa. Este resultado pode ser visto considerando-se a primeira lei de Fick na superfície do ele-

trodo levando-se em conta a variação do coeficiente de difusão devido ao gradiente de viscosidade:

$$J = -D(0) \left(\frac{dC}{d\xi} \right)_{\xi=0} \quad (4.10)$$

onde $D(0)$ é o coeficiente de difusão na superfície do eletrodo. Fazendo as transformações de variáveis adequadas tem-se:

$$J = \frac{\bar{\theta}(0)}{Sc} \left(\frac{1}{\nu^*(0)} \right) \sqrt{\nu(\infty)} \left(\frac{\partial C}{\partial \xi} \right) \Big|_{\xi=0} \quad (4.11)$$

A Eq. 4.11 mostra o gradiente de viscosidade $\nu^*(0)$ e o número de Schmidt no denominador da expressão. Entretanto, como $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$ aumenta com $\nu^*(0)$ e Sc , a análise qualitativa da Eq. 4.11 não permite verificar a diminuição do transporte de massa devido a presença de $\nu^*(0)$ e de Sc . Neste sentido, o fluxo de massa na superfície do eletrodo foi calculado para dois valores de gradiente de viscosidade, $\nu^*(0) = 2$ e 4 , e dois valores de número de Schmidt, $Sc = 1000$ e 2000 :

- considerando $\nu^*(0) = 2$ e 4 e $Sc = 2000$:

$$\frac{J(\nu^*(0) = 2)}{J(\nu^*(0) = 4)} = \left(\frac{4}{2} \right) \left(\frac{-10,3104476}{-14,5676054} \right) = 1,41553088 \quad (4.12)$$

- considerando $Sc = 1000$ e 2000 e $\nu^*(0) = 4$:

$$\frac{J(Sc = 1000)}{J(Sc = 2000)} = \left(\frac{2000}{1000} \right) \left(\frac{-11,6203060}{-14,5676054} \right) = 1,59536254 \quad (4.13)$$

Verifica-se portanto que, embora o gradiente de concentração dado por $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$ aumente com o gradiente de viscosidade, o fluxo de massa diminui. Esta diminuição é devido a diminuição do transporte de massa convectivo provocada pela diminuição do valor de H .

4.1.3 Perfis de Viscosidade

A Fig. 4.15 apresenta os perfis de viscosidade dados pelas Eqs. 4.1 e 4.4 para $\nu^*(0) = 4$ e 7 , e $Sc = 2000$.

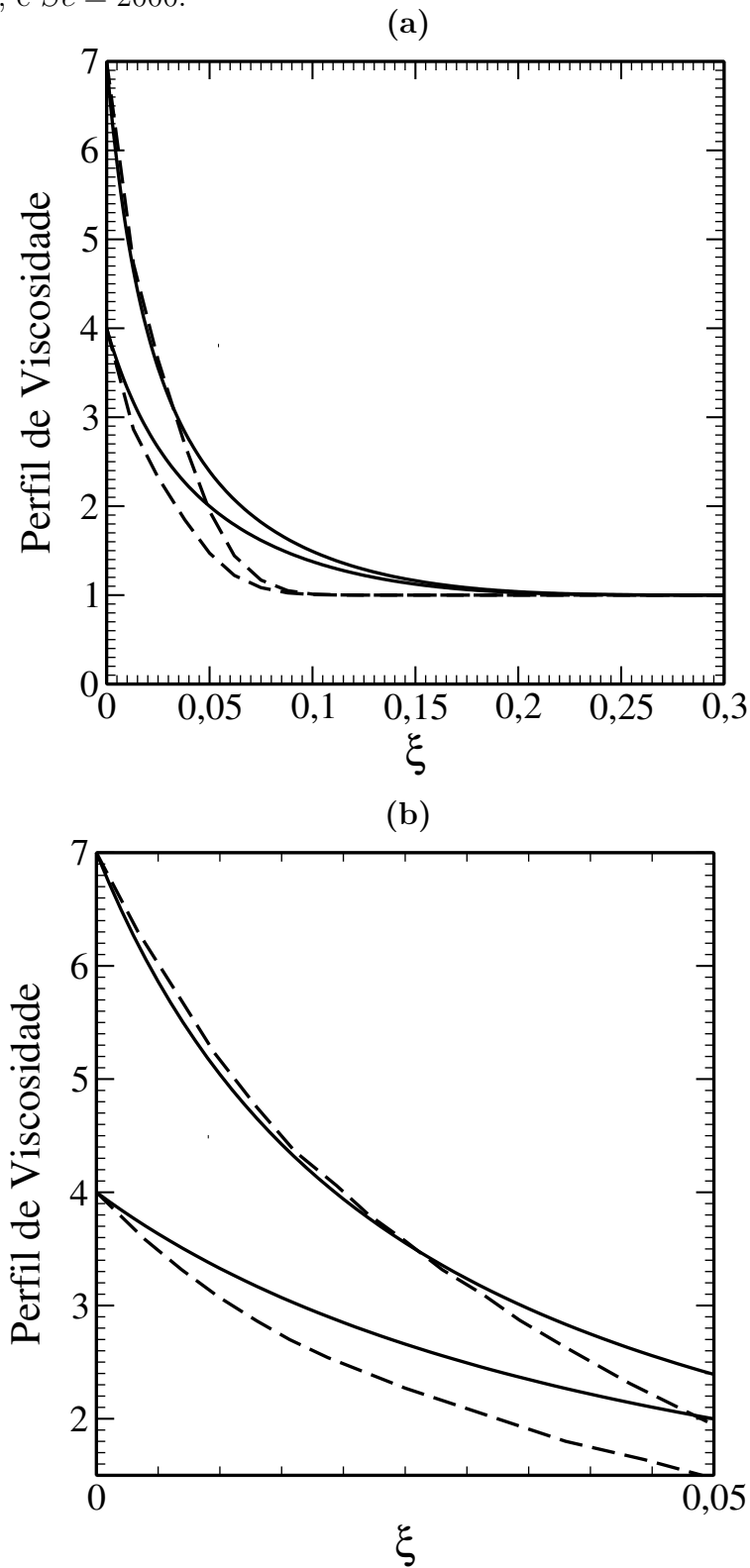


Figura 4.15: (a) Perfil de viscosidade obtido com a Eq. 4.1 (—) e com a Eq. 4.4 (-----) considerando $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 4$ e 7 . (b) Ampliação do gráfico da letra (a), com foco na superfície do eletrodo.

A Fig. 4.15(a) mostra os perfis de viscosidade ao longo da camada de difusão e a Fig. 4.15(b) mostra os perfis nas vizinhanças da superfície. De acordo com a Fig. 4.15, a forma dos perfis de viscosidade são aproximadamente iguais, embora o perfil dado pela Eq. 4.4 mostre o final do gradiente de viscosidade mais próximo da superfície do eletrodo do que o final dado pela curva obtida com o perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.4. Nas vizinhanças da superfície, os dois perfis são aproximadamente iguais, principalmente quando o gradiente de viscosidade aumenta. Este resultado explica porque as funções F , G e H são tão parecidas para os dois perfis de viscosidade. A seguir, tem-se a análise dos resultados não estacionários.

4.2 Resultados Não Estacionários Obtidos Quando Não Há Relaxação da Viscosidade

Na presença de um gradiente de viscosidade que não responde a perturbação senoidal da velocidade de rotação (não relaxa), as equações hidrodinâmicas não estacionárias são dadas pelas Eqs. 3.53-3.58, considerando que ν_1 e ν_2 são iguais a zero:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2f_1 + h'_1 = 0 \\ 2f_2 + h'_2 = 0 \\ f_1 p + 2F f_2 - 2G g_2 + H f'_2 + h_2 F' - (\bar{\nu}^*)' f'_2 - \bar{\nu}^* f''_2 = 0 \\ -f_2 p + 2F f_1 - 2G g_1 + H f'_1 + h_1 F' - (\bar{\nu}^*)' f'_1 - \bar{\nu}^* f''_1 = 0 \\ g_1 p + 2F g_2 + 2f_2 G + H g'_2 + h_2 G' - (\bar{\nu}^*)' g'_2 - \bar{\nu}^* g''_2 = 0 \\ -g_2 p + 2F g_1 + 2f_1 G + H g'_1 + h_1 G' - (\bar{\nu}^*)' g'_1 - \bar{\nu}^* g''_1 = 0 \end{array} \right.$$

As condições de contorno dessas equações são dadas por 3.59-3.60.

Deve-se destacar que nesta seção os resultados são analisados considerando que não há acoplamento entre a hidrodinâmica e o transporte de massa não estacionários, de modo que o sistema de equações visto acima é resolvido independentemente do transporte de massa. Quando não existe relaxação da viscosidade, a diferença fundamental entre a abordagem adotada nesta tese e o tratamento feito por Barcia et al. [2], em 1992, é a existência do acoplamento entre a hidrodinâmica e o transporte de massa no estado estacionário feito através do perfil de viscosidade descrito pela Eq. 4.1. Essa diferença fez com que, no caso não estacionário, embora o tratamento nesta tese seja similar ao que foi feito por Barcia et al. [2], fossem obtidos resultados muito diferentes.

4.2.1 Função de Transferência Hidrodinâmica

A resolução do sistema de equações apresentado no início deste capítulo utilizando os valores de F , G e H obtidos em 4.1.1, permitiu a obtenção de $f'(0, p)$ e $g'(0, p)$ em função da frequência adimensional p . Os resultados obtidos para a razão de $f'(0, p)$ e $g'(0, p)$ por $f'(0, 0)$ e $g'(0, 0)$, respectivamente, para $\nu^*(0) = 1$ (ou seja, sem gradiente de viscosidade), são comparados na Tabela 4.5 com os resultados obtidos por Tribollet e Newman [3].

Tabela 4.5: $f'(0, p)/f'(0, 0)$ e $g'(0, p)/g'(0, 0)$ em coordenadas polares vs. frequência adimensional p , obtidos em 2014 e resultados obtidos por Tribollet e Newman em 1983 [3] considerando a viscosidade constante e igual a 1.

	$f'(0, p)/f'(0, 0)$				$g'(0, p)/g'(0, 0)$			
	Resultados de 1983 [3]		Resultados de 2014		Resultados de 1983 [3]		Resultados de 2014	
p	$\frac{A(p, 0)}{A(0, 0)}$	$\theta(^{\circ})$	$\frac{A(p, 0)}{A(0, 0)}$	$\theta(^{\circ})$	$\frac{A(p, 0)}{A(0, 0)}$	$\theta(^{\circ})$	$\frac{A(p, 0)}{A(0, 0)}$	$\theta(^{\circ})$
0,5	0,9917	8,2	0,9924	8,1	1,0196	11,4	1,0198	11,4
1,0	0,9452	16,3	0,9454	16,3	1,0982	22,6	1,0981	22,6
1,5	0,8721	22,8	0,8720	22,8	1,2478	31,1	1,2478	31,1
2,0	0,7983	27,3	0,7981	27,3	1,4281	36,1	1,4281	36,1
2,5	0,7339	30,4	0,7339	30,4	1,6088	39,0	1,6087	39,0
3,0	0,6804	32,6	0,6803	32,6	1,7794	40,7	1,7793	40,7
3,5	0,6360	34,1	0,6359	34,1	1,9383	41,8	1,9382	41,8
4,0	0,5987	35,3	0,5986	35,3	2,0864	42,4	2,0863	42,4
4,5	0,5672	36,2	0,5671	36,2	2,2251	42,9	2,2249	42,9
5,0	0,5400	36,9	0,5399	36,9	2,3556	43,3	2,3555	43,3
6,0	0,4956	38,0	0,4956	38,0	2,5968	43,8	2,5966	43,8
7,0	0,4609	38,8	0,4608	38,8	2,8169	44,0	2,8167	44,0
8,0	0,4325	39,4	0,4325	39,4	3,0205	44,2	3,0203	44,2
10,0	0,3890	40,2	0,3889	40,2	3,3903	44,5	3,3899	44,5

Conforme observa-se na Tabela 4.5, os resultados que foram obtidos para a amplitude de $f'(0, p)/f'(0, 0)$ e de $g'(0, p)/g'(0, 0)$ diferem dos resultados obtidos por Tribollet e Newman [3], na maior parte dos valores de p , na quarta casa decimal. Com relação aos resultados referentes a diferença de fase de $f'(0, p)/f'(0, 0)$ e $g'(0, p)/g'(0, 0)$, observa-se que não existem diferenças entre os resultados de 2014 e aqueles obtidos por Tribollet e Newman [3]. O acordo entre esses resultados validam

o código numérico utilizado em 2014.

Na Tabela 4.6 e na Fig. 4.16 observa-se os resultados obtidos para a função de transferência hidrodinâmica, Z_{HD} , definida pela Eq. 3.157,

$$Z_{HD} = \frac{f'(0,p)}{f'(0,0)} \quad (4.14)$$

para um número de Schmidt igual a 2000 e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 .

Tabela 4.6: Z_{HD} em função de p obtidos com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 .

$Z_{HD} - Sc = 2000$						
	$\nu^*(0) = 1$		$\nu^*(0) = 4$		$\nu^*(0) = 7$	
p	$\frac{A(p,0)}{A(0,0)}$	$\theta(^{\circ})$	$\frac{A(p,0)}{A(0,0)}$	$\theta(^{\circ})$	$\frac{A(p,0)}{A(0,0)}$	$\theta(^{\circ})$
0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
0,5	0,9924	8,1	0,9925	7,2	0,9925	7,0
1,0	0,9454	16,3	0,9488	14,4	0,9494	14,0
1,5	0,8720	22,8	0,8815	19,9	0,8831	19,3
2,0	0,7981	27,3	0,8140	23,6	0,8167	23,0
2,5	0,7339	30,4	0,7555	26,1	0,7593	25,3
3,0	0,6803	32,6	0,7068	27,8	0,7116	26,9
3,5	0,6359	34,1	0,6665	28,9	0,6721	28,0
4,0	0,5986	35,3	0,6329	29,8	0,6391	28,7
4,5	0,5671	36,2	0,6043	30,4	0,6111	29,3
5,0	0,5399	36,9	0,5798	30,9	0,5871	29,7
6,0	0,4956	38,0	0,5397	31,5	0,5479	30,2
7,0	0,4608	38,8	0,5082	31,9	0,5171	30,6
8,0	0,4325	39,4	0,4825	32,2	0,4920	30,8
10,0	0,3889	40,2	0,4428	32,6	0,4532	31,1

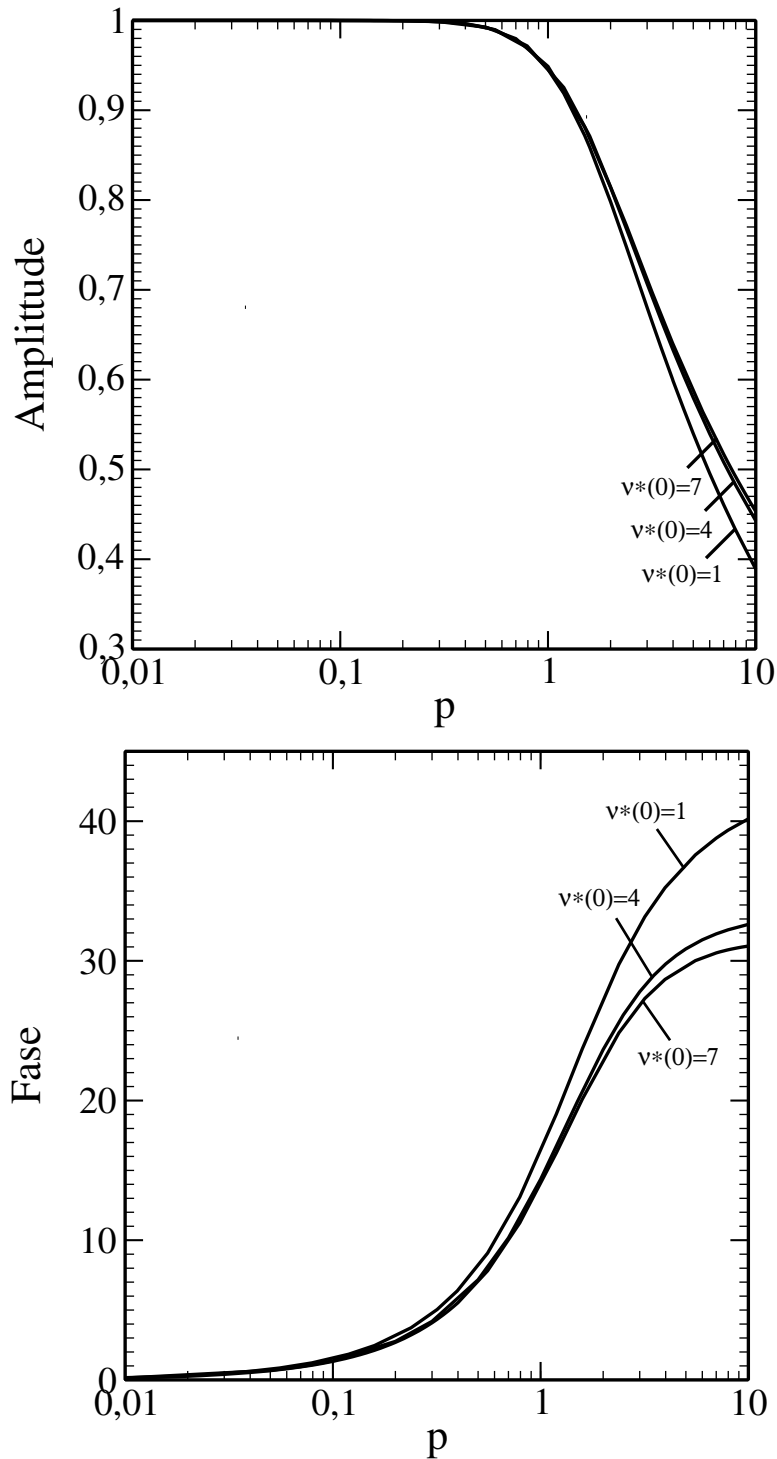


Figura 4.16: Amplitude e Fase de Z_{HD} obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 .

A Tabela 4.6 e a Fig. 4.16 mostram que na ausência de gradiente de viscosidade a diferença de fase da função de transferência hidrodinâmica tende para 45° , enquanto que em $\nu^*(0) = 4$ e 7 , para um mesmo valor de p , a diferença de fase diminui à medida que $\nu^*(0)$ aumenta. Caso o limite de fase de 45° seja passível de ser atingido na presença de um gradiente de viscosidade, isto só ocorrerá em um valor de p de ordens de grandeza maior do que no caso em que há ausência de gradiente de viscosidade. Isto indica que o aumento da viscosidade torna mais lenta a função de

transferência hidrodinâmica, de modo que quanto maior a viscosidade, maior terá de ser o valor de p para que a mesma informação da superfície do eletrodo seja obtida. É importante destacar que a análise dos resultados obtidos não permite garantir que o limite de transferência de fase de 45° será atingido ao se considerar a existência de um gradiente de viscosidade.

A Tabela 4.7 e a Fig. 4.17 mostram a influência do número de Schmidt sobre a função de transferência hidrodinâmica. Esses resultados foram obtidos para um gradiente de viscosidade $\nu^*(0) = 7$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 .

Tabela 4.7: Z_{HD} em função de p obtidos com $\nu^*(0) = 7$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 .

$Z_{HD} - \nu(0)/\nu(\infty) = 7$						
	$Sc = 1000$		$Sc = 2000$		$Sc = 3000$	
p	$\frac{A(p,0)}{A(0,0)}$	$\theta(^{\circ})$	$\frac{A(p,0)}{A(0,0)}$	$\theta(^{\circ})$	$\frac{A(p,0)}{A(0,0)}$	$\theta(^{\circ})$
0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
0,5	0,9926	6,8	0,9925	7,2	0,9924	7,09
1,0	0,9505	13,6	0,9494	14,4	0,9488	14,2
1,5	0,8858	18,8	0,8831	19,9	0,8817	19,6
2,0	0,8210	22,3	0,8167	23,6	0,8145	23,3
2,5	0,7649	24,6	0,7593	26,1	0,7564	25,7
3,0	0,7182	26,2	0,7116	27,8	0,7081	27,3
3,5	0,6796	27,2	0,6721	28,9	0,6681	28,4
4,0	0,6473	27,9	0,6391	29,8	0,6347	29,2
4,5	0,6198	28,5	0,6111	30,4	0,6064	29,7
5,0	0,5963	28,9	0,5871	30,9	0,5821	30,6
6,0	0,5578	29,5	0,5479	31,5	0,5425	30,7
7,0	0,5274	29,9	0,5170	31,9	0,5114	31,0
8,0	0,5026	30,1	0,4920	32,2	0,4861	31,3
10,0	0,4642	30,5	0,4532	32,6	0,4470	31,5

Nas figuras 4.16 e 4.17, pode-se observar curvas obtidas a partir dos resultados observados nas tabelas 4.6 e 4.7. A Tabela 4.7 e a Fig. 4.17 mostram que, quanto maior o valor de p , mais significativa é a influência do número de Schmidt. Este resultado é compatível com os resultados estacionários onde se observou que as componentes das velocidades hidrodinâmicas sofriam a influência do número de Schmidt longe da superfície do eletrodo (Figs. 4.6-4.8). O aumento no valor de p pode ser interpretado como sendo responsável pela aproximação do seio da solução em relação a superfície.

Nestas circunstâncias, quanto maior o valor de p , mais próximo o seio da solução está da superfície e, portanto, maior a influência do número de Schmidt.

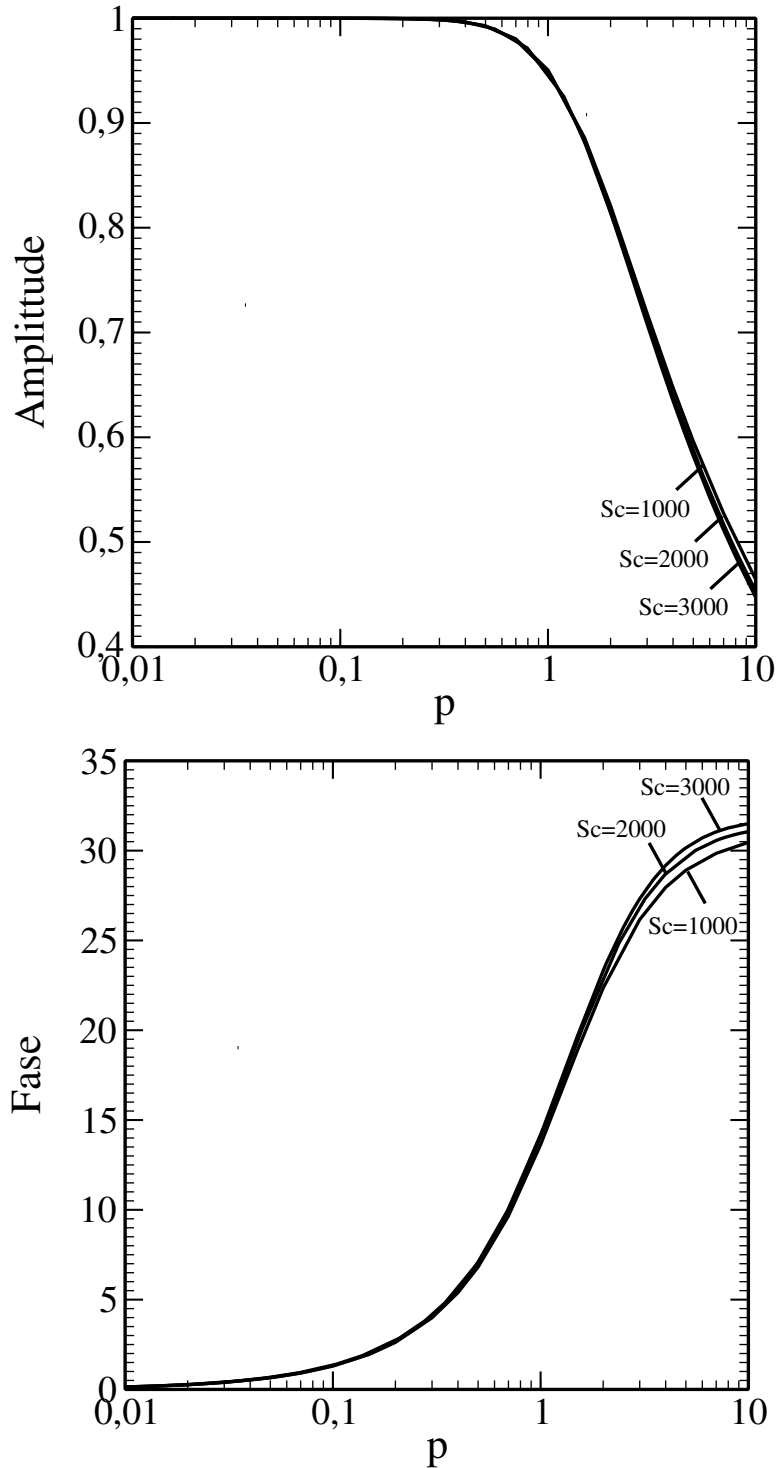


Figura 4.17: Amplitude e Fase de Z_{HD} com $\nu^*(0) = 7$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000

De forma geral, observa-se que para um determinado valor de p , quanto maior o número de Schmidt, maior a diferença de fase. Interpretando este resultado de forma análoga ao que foi feito anteriormente, pode-se considerar que o aumento do número de Schmidt faz com que a função de transferência hidrodinâmica seja mais

“rápida”.

Na Fig.4.18 compara-se para $Sc = 2000$ e $\bar{\nu}^*(0) = 1, 4$ e 7 a função de transferência obtida nesta tese através do perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.1 e o perfil de viscosidade utilizado por Barcia et al. [2] dado pela Eq. 4.4.

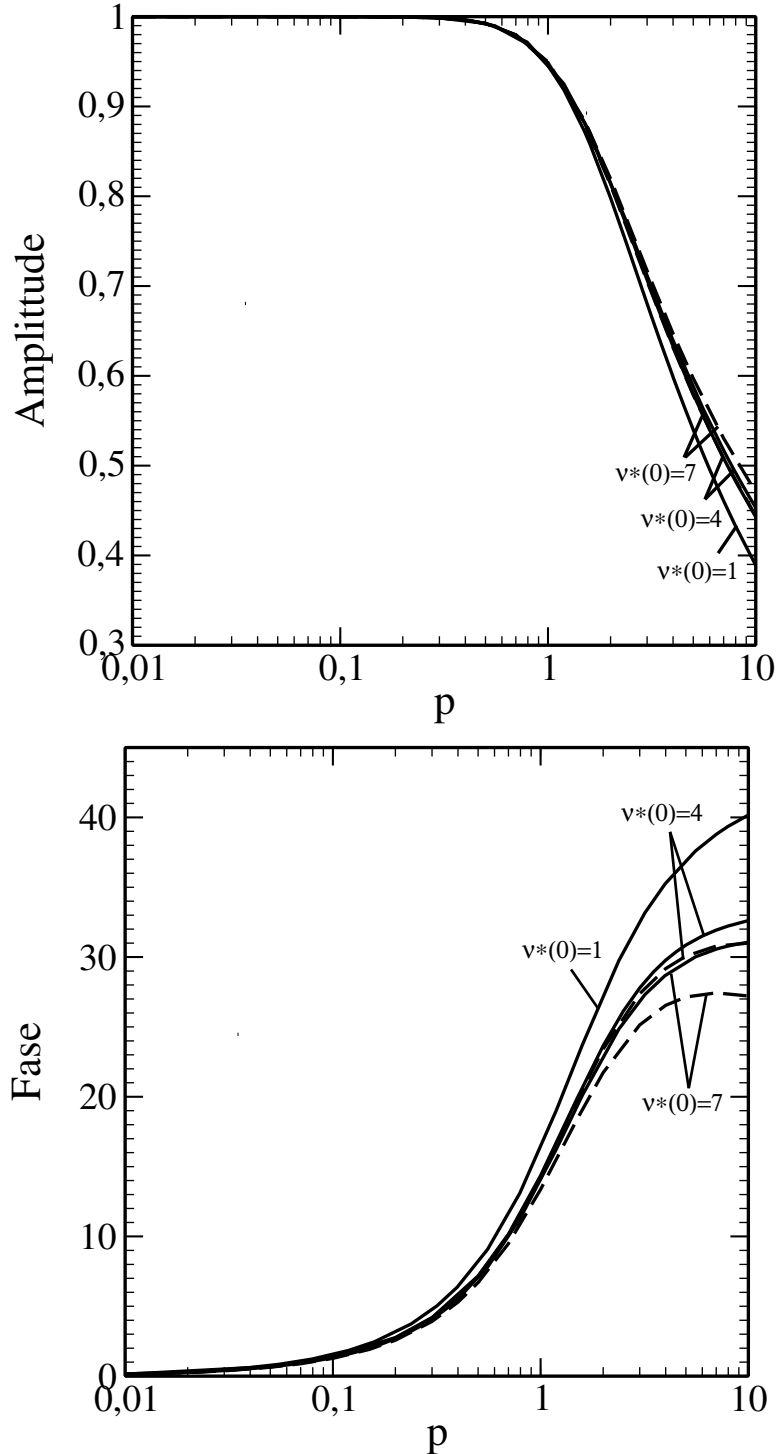


Figura 4.18: Amplitude e Fase de Z_{HD} obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.1 (—) e o perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.4 (- - - -).

Conforme pode-se observar, a função de transferência hidrodinâmica obtida através do perfil de viscosidade dado pela Eq. 4.1 é sempre menor do que a função de transferência hidrodinâmica obtida através da Eq. 4.4. Levando-se em conta que as equações hidrodinâmicas não estacionárias são iguais nos dois casos, tem-se que considerar esta diferença como sendo devido às modificações das componentes da velocidade hidrodinâmica provocadas pelo acoplamento feito nesta tese entre as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa.

4.2.2 Impedância de Concentração (Impedância de Difusão)

A impedância de difusão, Z_D , é obtida com a equação homogênea de 3.108,

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\theta_h}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\theta_h}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\theta_h = 0 \quad (4.15)$$

Os resultados da resolução desta equação na forma cartesiana $\theta_h = Z_{D1} + jZ_{D2}$, para $\nu^*(0) = 1$, são vistos na Tabela 4.8 em função de $pSc^{1/3}$.

Tabela 4.8: Variação da impedância de difusão *versus* $pSc^{1/3}$ obtida por Leite et al. em 2014 [4] considerando $Sc = 1000$ e viscosidade constante e, resultados obtidos por Tribollet e Newman em 1983 [3].

	Resultados de 1983		Resultados de 2014	
$pSc^{1/3}$	Z_{D1}	$-Z_{D2}$	Z_{D1}	$-Z_{D2}$
0,0	1,0298	0,0000	1,0332	0,0000
0,1	1,0162	0,1046	1,0192	0,1061
0,3	0,9221	0,2763	0,9228	0,2791
0,5	0,7896	0,3724	0,7886	0,3743
1,0	0,5293	0,4005	0,5284	0,4004
2,0	0,3318	0,3094	0,3318	0,3094
3,0	0,2621	0,2530	0,2620	0,2532
5,0	0,1815	0,1788	0,1993	0,1961
7,0	0,1677	0,1656	0,1674	0,1658
10,0	0,1398	0,1396	0,1395	0,1387
15,0	0,1140	0,1129	0,1136	0,1133
20,0	0,0988	0,0977	0,0983	0,0981
30,0	0,0807	0,0796	0,0802	0,0801
50,0	0,0628	0,0614	0,0621	0,0620
70,0	0,0533	0,0517	0,0525	0,0524
100,0	0,0449	0,0431	0,0439	0,0439

A apresentação dos resultados em função de $pSc^{1/3}$ possibilita que a impedância de difusão seja obtida para um número de Schmidt qualquer a partir da Tabela 4.8. Nesta mesma tabela são apresentados os resultados obtidos por Tribollet e Newman [3] em 1983.

Comparando os resultados obtidos em 2014 com os resultados obtidos por Tribollet e Newman, vistos na Tabela 4.8, tem-se que, na maioria das frequências, ocorrem diferenças somente na quarta casa decimal dos dados. Esta excelente concordância, levando-se em conta a evolução da precisão do cálculo computacional desde a época em que foi feito o trabalho de Tribollet e Newman, 1983, valida o código numérico utilizado neste trabalho.

Na Fig. 4.19 são apresentados os resultados presentes na Tabela 4.8 para os números de Schmidt 1000, 2000 e 3000. Nesta representação gráfica, a impedância de difusão encontra-se na forma polar, de modo que tem-se a amplitude e a diferença de fase contra a frequência p . A Fig. 4.19 mostra que para um determinado valor de p , o aumento do número de Schmidt diminui a amplitude e aumenta a diferença de fase. É importante observar que o aumento do número de Schmidt faz com que o valor máximo da diferença de fase (45°) seja atingido em menores valores de p . O deslocamento da curva de diferença de fase para valores menores de p indica que o processo transiente se torna mais rápido com o aumento do número de Schmidt. O motivo para esta aceleração do transiente de concentração pode ser visto na Fig. 4.20, que mostra os resultados apresentados na Tabela 4.8 e na Fig. 4.19 num diagrama de Nyquist. Conforme observa-se nesta figura, o diâmetro do arco capacitivo se torna menor à medida que aumenta o número de Schmidt. Portanto, interpretando este diâmetro como sendo a resistência de difusão, R_d , de acordo com Epelboin e Keddam [9], tem-se que o aumento do número de Schmidt provoca a diminuição da R_d , de modo que o transiente passa a ser mais rápido.

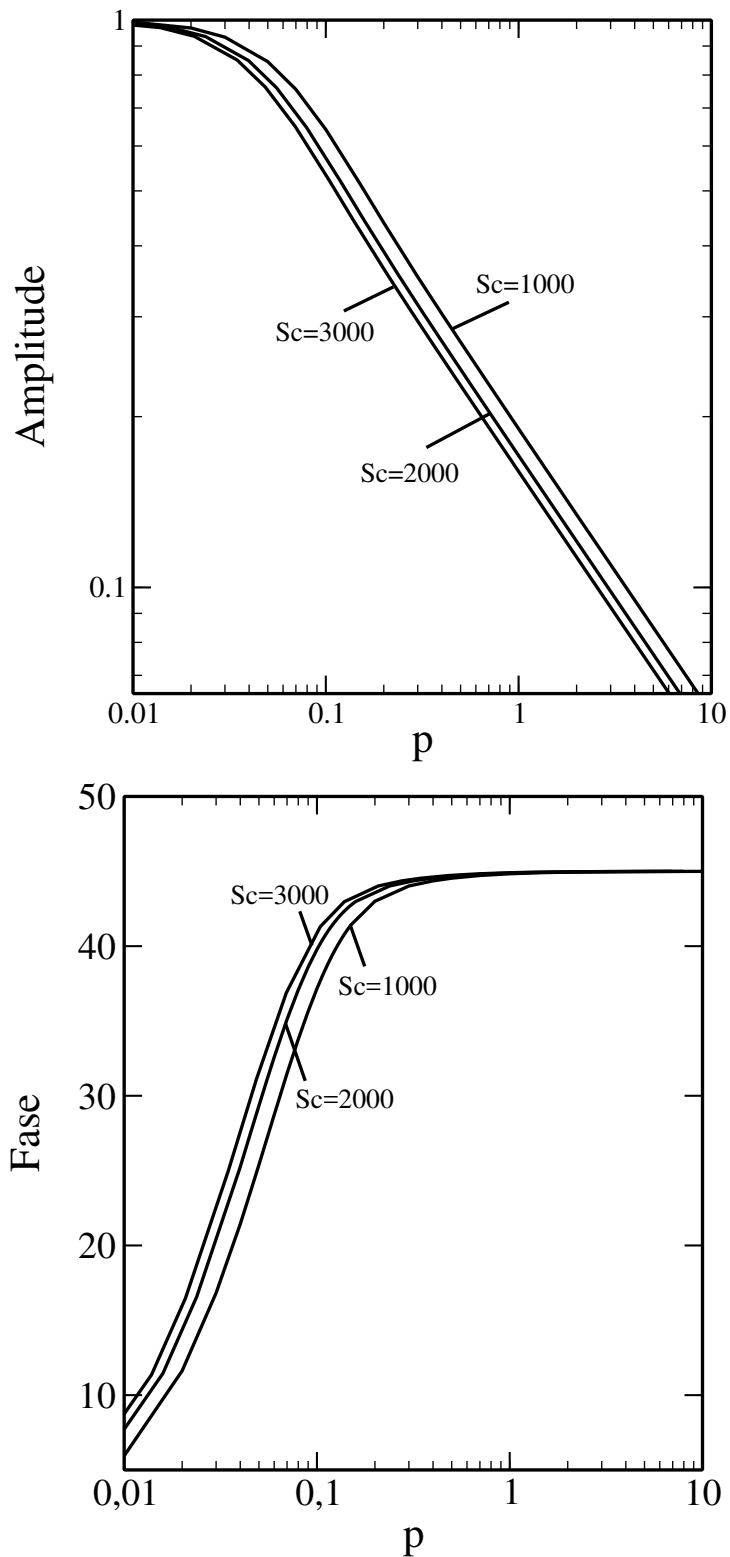


Figura 4.19: Amplitude e Fase da impedância de difusão obtida com $\nu^*(0) = 1$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 .

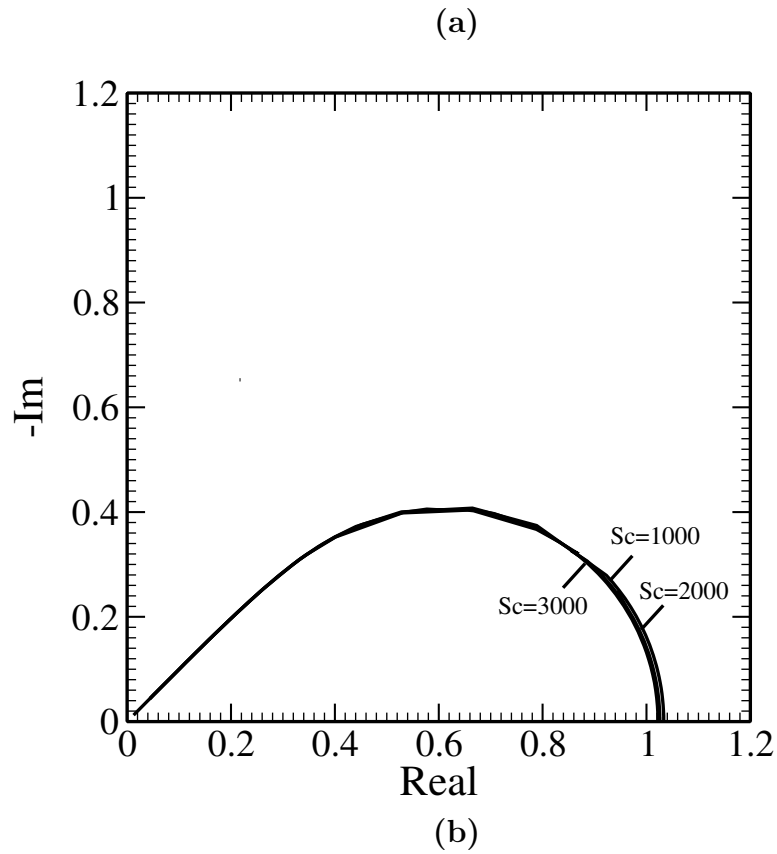


Figura 4.20: (a) Diagrama de Nyquist da Impedância de difusão obtidas com $\nu^*(0) = 1$ e $Sc = 1000, 2000,$ e 3000 . (b) Ampliação da região de baixas frequências.

Na Fig. 4.21 observa-se o efeito do gradiente de viscosidade sobre a impedância de difusão. A representação gráfica nesta figura foi feita com a forma polar Z_D e os dados foram obtidos resolvendo a equação homogênea da Eq. 3.108, vista a seguir, para $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 2, 4$ e 7 .

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\theta_h}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\theta_h}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\theta_h = 0 \quad (4.16)$$

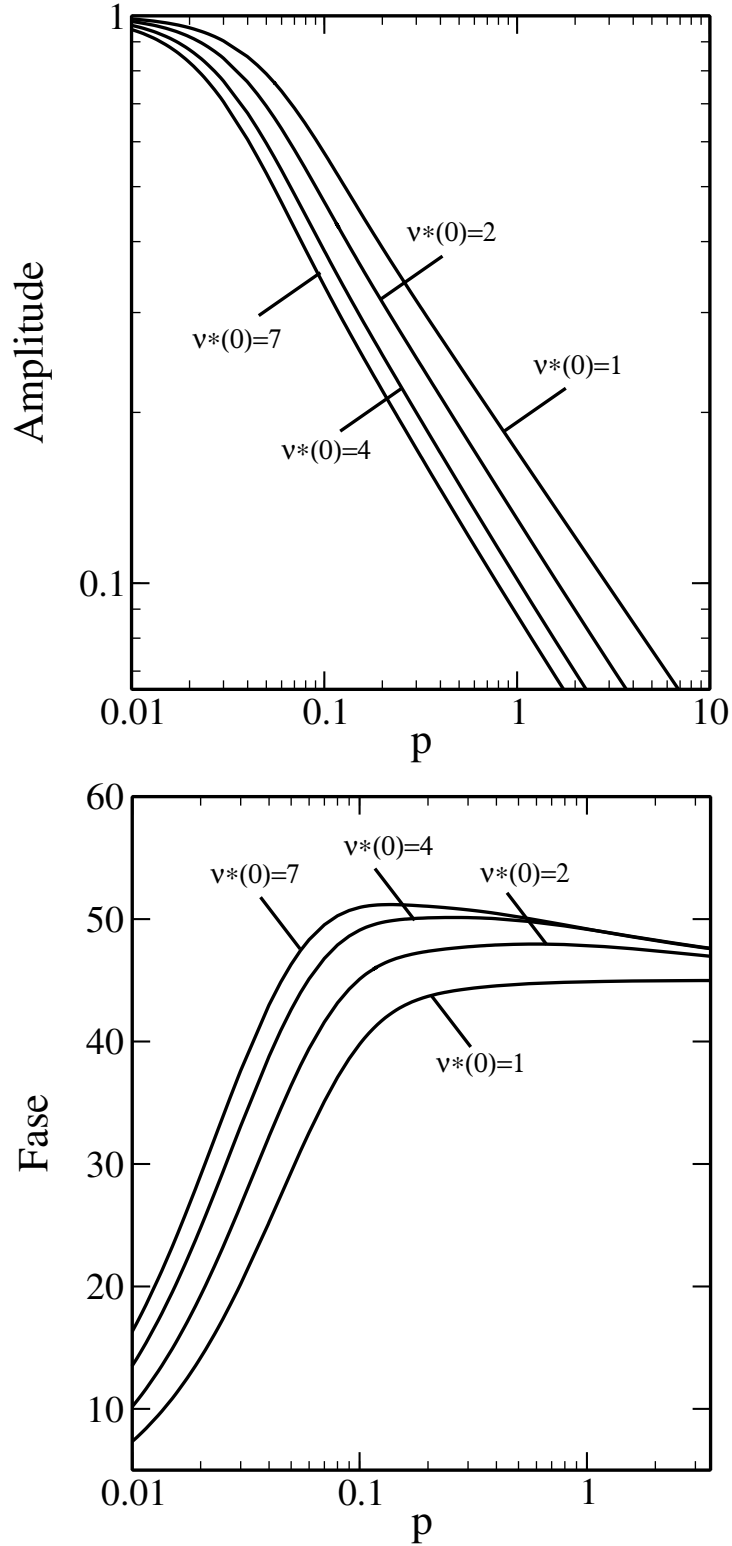


Figura 4.21: Amplitude e Fase da impedância de difusão obtida com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 2, 4$, considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1.

A Fig. 4.21 mostra que para altos valores de p , independentemente do gradiente de viscosidade, a diferença de fase tende para um limite de 45° . Entretanto, observa-se que na presença de um gradiente de viscosidade, a curva da diferença de fase apresenta um máximo cujo valor aumenta à medida que cresce o gradiente de viscosidade. Verifica-se ainda que a posição desse máximo também varia em função do valor do gradiente de viscosidade. Conforme se observa na Fig. 4.21, quanto mais elevado o gradiente de viscosidade, menor o valor de p em que o máximo aparece.

A influência do gradiente de viscosidade é análoga a do número de Schmidt. Para um determinado valor de p observa-se na Fig. 4.21 que o aumento do gradiente de viscosidade provoca uma diminuição na amplitude e um aumento na diferença de fase da impedância de difusão. Portanto, pode-se interpretar a influência do gradiente de viscosidade conforme foi feito anteriormente para o número de Schmidt. O transiente se torna mais rápido com o aumento do gradiente de viscosidade, ou seja, a curva da amplitude e da diferença de fase se desloca para valores menores de p à medida que o gradiente de viscosidade aumenta. Do mesmo modo que para o número de Schmidt, considera-se que este aumento da velocidade do transiente de concentração é devido à diminuição da R_d conforme se observa na Fig. 4.22.

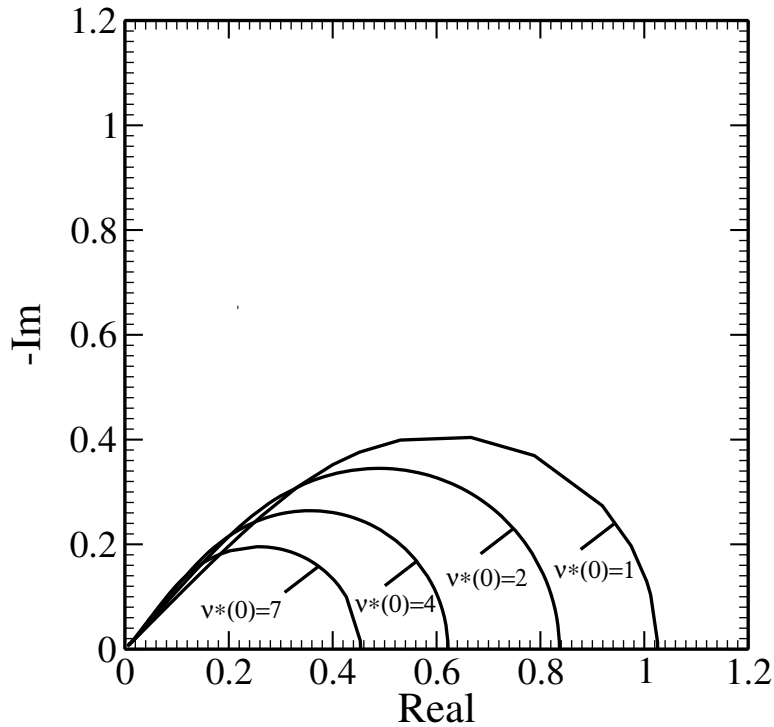


Figura 4.22: Diagrama de Nyquist da impedância de difusão obtidas com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 2, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1.

Para analisar a relação entre o gradiente de viscosidade e a resistência de difusão, considera-se, inicialmente, a equação da difusão convectiva do caso estacionário, Eq. 3.91:

$$\frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} = \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* S c H \right] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (4.17)$$

A partir desta equação obtem-se que:

$$\frac{d}{d\xi} \left[\ln \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \right] = \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu} S c H \quad (4.18)$$

Substituindo este resultado na equação da impedância de difusão, Eq. 4.15, tem-se que:

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \frac{d}{d\xi} \left[\ln \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \right] \frac{d\theta_h}{d\xi} - j p S c \bar{\nu}^* \theta_h = 0 \quad (4.19)$$

Na condição em que $\omega = 0$, de modo que $p = 0$, a equação acima se reduz a:

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} = \frac{d}{d\xi} \left[\ln \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \right] \frac{d\theta_h}{d\xi} \quad (4.20)$$

ou

$$\frac{d}{d\xi} \left[\ln \left(\frac{d\theta_h}{d\xi} \right) \right] = \frac{d}{d\xi} \left[\ln \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \right] \quad (4.21)$$

Integrando,

$$\ln \left(\frac{d\theta_h}{d\xi} \right) = \ln \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) + A \quad (4.22)$$

sendo A uma constante. Considerando que $\ln(A) = B$, obtem-se:

$$\frac{d\theta_h}{d\xi} = B \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (4.23)$$

sendo B uma constantes. Em $\xi = 0$,

$$\left. \frac{d\theta_h}{d\xi} \right|_{\xi=0} = B \left. \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right|_{\xi=0} \quad (4.24)$$

ou, levando em conta que a impedância de difusão é dada por

$$Z_D = -\frac{1}{(d\theta_h/d\xi)_{\xi=0}} \quad (4.25)$$

tem-se:

$$Z_D = -\frac{1}{B(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}} \quad (4.26)$$

Mas, em $\omega = 0$, $Z_D = R_d$, logo:

$$R_d = -\frac{1}{B(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}} \quad (4.27)$$

A Eq. 4.27 mostra que a R_d diminui com o aumento de $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$. Como $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$ cresce com o gradiente de viscosidade, conforme mostrado na figura 4.13, e cresce com o número de Schmidt, conforme mostrado na Tabela 4.4, chega-se a conclusão de que a impedância de difusão anômala é devida ao aumento do gradiente de viscosidade ou do número de Schmidt.

Embora o assunto não esteja diretamente ligado aos objetivos desta tese, vale a pena observar com mais detalhes o que ocorre na região de altas frequências na Fig. 4.22. Esta imagem amplificada é vista na Fig. 4.23.

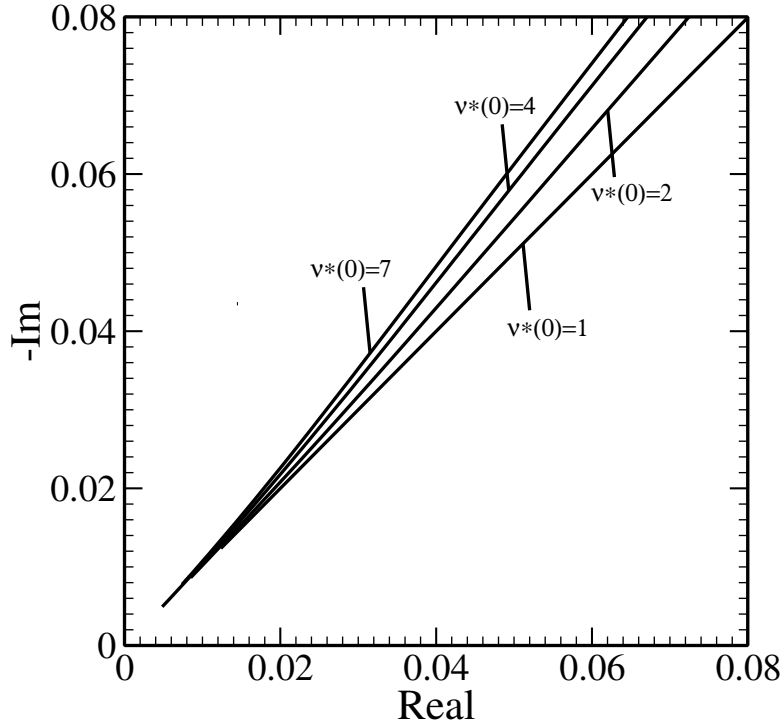


Figura 4.23: Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtidas com $Sc = 2000$, $\nu^*(0) = 1, 2, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1.

A imagem que se observa na Fig. 4.23 mostra que, na presença de um gradiente de viscosidade, o comportamento da impedância de difusão não se reduz a uma reta fazendo 45° conforme ocorre para $\nu^*(0) = 1$. Observa-se na Fig. 4.23 que, na presença de um gradiente de viscosidade, a impedância de difusão é anômala. Na literatura [43] considera-se que a difusão anômala ocorre quando o deslocamento quadrático médio não é uma função linear do tempo, ou seja, para a difusão anômala.

$$\langle r^2 \rangle \propto \tau^\alpha, \quad \alpha > 1 \text{ ou } \alpha < 1 \quad (4.28)$$

ao contrário da difusão normal em que

$$\langle r^2 \rangle \propto \tau^\alpha, \quad \alpha = 1 \quad (4.29)$$

No caso da Fig. 4.23 em que as curvas da impedância de difusão anômala se situam acima da curva de impedância de difusão normal, a condição é chamada de superdifusão [43]. Quando a curva de impedância de difusão anômala se situa abaixo da

curva de impedância de difusão normal, a condição é chamada de subdifusão [43]. A abordagem teórica para a difusão anômala geralmente emprega cálculo fracional e a derivada da concentração em relação ao tempo é escrita como [44]

$$\frac{\partial^y C}{\partial t^y} \quad (4.30)$$

onde y é um número fracionário.

No caso dos resultados apresentados na Fig. 4.23, eles foram obtidos a partir da homogênea da Eq. 3.108. A homogênea é a equação da impedância de difusão em que a derivada da concentração em relação ao tempo é de primeira ordem, ou seja, a ordem da derivada da concentração em relação ao tempo é um número inteiro. Entretanto, os resultados apresentados mostram uma impedância de difusão anômala. Isto leva a considerar que a presença do gradiente de viscosidade proporciona os mesmos resultados que a derivada fracionária da concentração em relação ao tempo. Portanto, a partir dos resultados obtidos pode-se interpretar a difusão anômala como sendo uma consequência da presença de um gradiente de viscosidade ou um gradiente do coeficiente de difusão, e que este gradiente será análogo a um processo de difusão fractal, devido, por exemplo, a heterogeneidades no material.

4.2.3 Função de Transferência de Massa

A função de transferência de massa é definida nesta tese pela Eq. 3.158:

$$Z_C = \frac{\int_0^\infty \frac{\xi^2 \theta_h(p) \bar{\nu}^*(p)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi}{\int_0^\infty \frac{\xi^2 \theta_h(0) \bar{\nu}^*(0)}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi} \quad (4.31)$$

Na Fig. 4.24 pode-se observar os resultados obtidos para $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 2, 4$ e 7 .

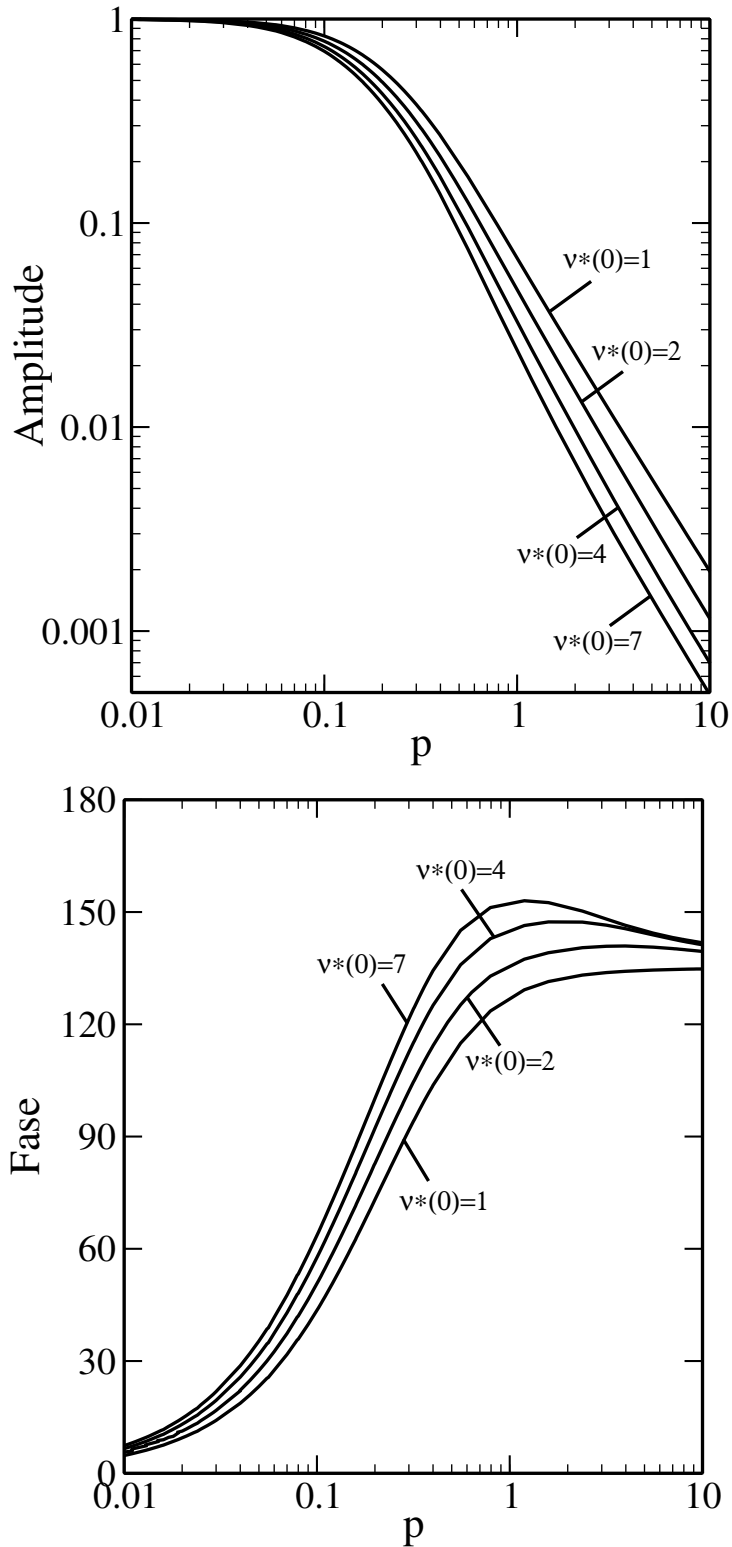


Figura 4.24: Amplitude e Fase da função de transferência de massa obtida com $\nu^*(0) = 4, 7$, $Sc = 2000$ e visc. estacionária e, com $\nu^*(0) = 1$ (visc. constante).

Os resultados apresentados na Fig. 4.24 são semelhantes aos da Fig. 4.21, mostrando que a função de transferência de massa tem um comportamento análogo a impedância de difusão.

Conforme pode-se ver na Fig. 4.24, para um determinado valor de p , a am-

plitude diminui e a diferença de fase aumenta, à medida que o valor do gradiente de viscosidade aumenta. Observa-se ainda a presença de um máximo na curva da diferença de fase que cresce juntamente com o gradiente de viscosidade. De modo geral, o aumento do gradiente de viscosidade provoca um deslocamento da amplitude e da diferença de fase para valores menores de p . Este resultado indica que a função de transferência de massa se torna mais rápida à medida que o gradiente de viscosidade aumenta. Com base nos resultados vistos para a impedância de difusão, pode-se considerar que isto se deve a diminuição da resistência de difusão com o aumento do gradiente de viscosidade.

É importante destacar que a diferença de fase na Fig. 4.24 mostra, para valores de p elevados, um mesmo limite independente do valor do gradiente de viscosidade. Este mesmo comportamento foi visto na Fig. 4.21 para a impedância de difusão. Entretanto, no caso da função de transferência de massa este limite é de 135° enquanto que no caso da impedância de difusão é de 45° .

A influência do número de Schmidt é analisada na Fig. 4.25. Esta figura mostra os resultados para $\nu^*(0) = 7$ e $Sc = 1000, 2000$ e 3000 . Do mesmo modo que para a impedância de difusão, a Fig. 4.25 mostra que o aumento do número de Schmidt provoca a diminuição da amplitude e o aumento da diferença de fase para um determinado valor de p . No caso da diferença de fase observa-se que o máximo devido ao gradiente de viscosidade não sofre a influência (nem no valor, nem na posição) do número de Schmidt. Depois do máximo os resultados são aproximadamente independentes do número de Schmidt. Entretanto, antes do máximo, para um determinado valor de p , a diferença de fase cresce com o aumento do gradiente de viscosidade. Este resultado indica que a curva de diferença de fase desloca-se para menores valores de p à medida que o número de Schmidt aumenta, o que indica que para baixos valores de p a função de transferência de massa torna-se mais rápida à medida que o número de Schmidt aumenta.

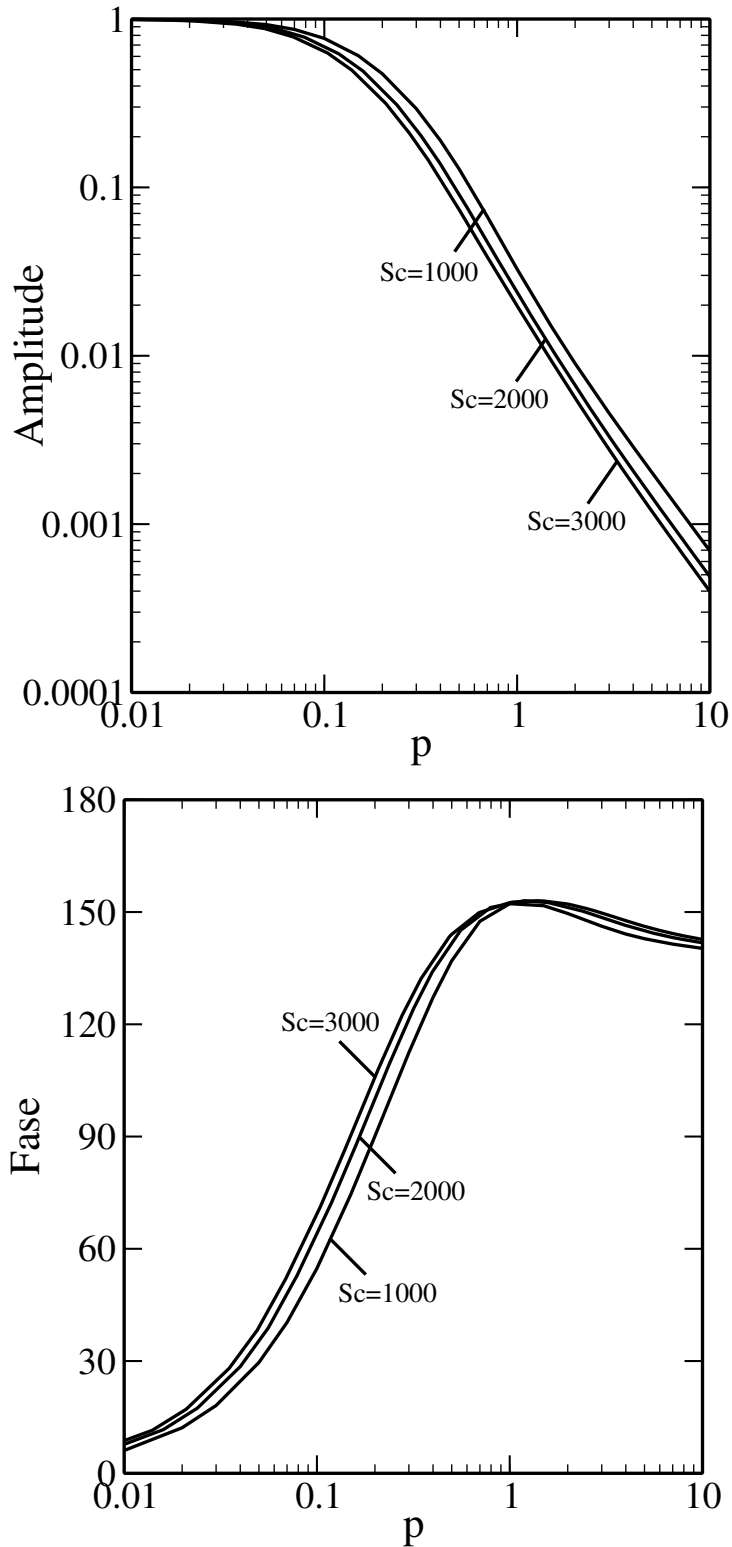


Figura 4.25: Amplitude e Fase da função de transferência de massa obtida com $\nu^*(0) = 7$, $Sc = 1000, 2000$ e 3000 e visc. estacionária.

4.2.4 Impedância Eletro-hidrodinâmica

A partir do produto das funções de transferência hidrodinâmica e transporte de massa, obteve-se a impedância eletro-hidrodinâmica de acordo com a Eq. 3.159. Os resultados obtidos são mostrados juntamente com os resultados experimentais,

obtidos por Barcia et al [2], em 1992, na figura a seguir.

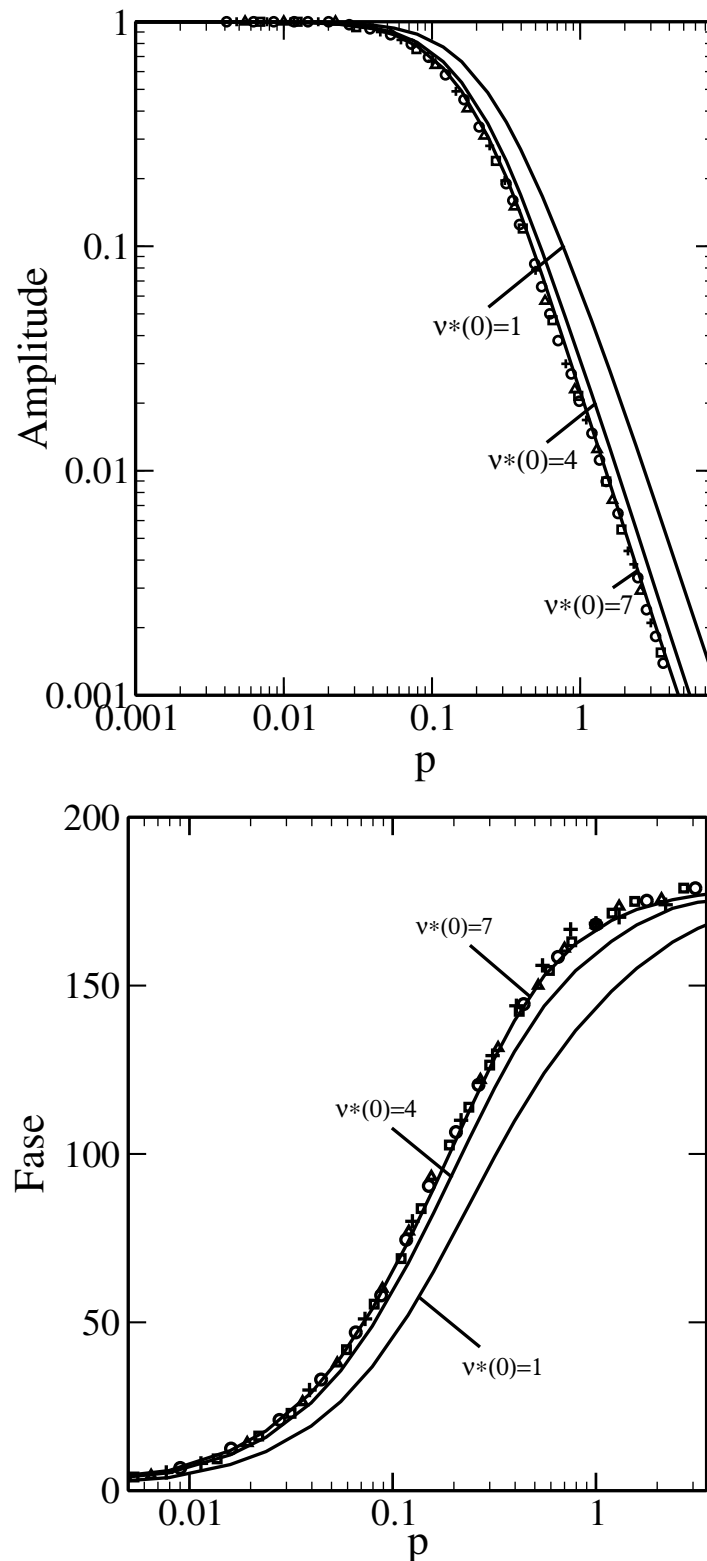


Figura 4.26: Amplitude e Fase da impedância eletro-hidrodinâmica obtida com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 .

Conforme pode-se verificar, os resultados obtidos para $\nu^*(0) = 7$ e $Sc = 2000$ simulam muito bem aos resultados experimentais. Observa-se ainda na Fig. 4.26

que, para $\nu^*(0) = 1$ e $Sc = 2000$, o valor em que a diferença de fase atinge 180° se dá em um valor de p bem mais elevado do que os resultados experimentais. Isto mostra que os resultados experimentais têm uma resposta à perturbação mais rápida do que aquela que se dá para $\nu^*(0) = 1$ e $Sc = 2000$. Entende-se, portanto, a necessidade do gradiente de viscosidade para a simulação dos resultados experimentais. Conforme se viu para a função de transferência de massa, as curvas de amplitude e de diferença de fase são deslocadas para menores valores de p à medida que o gradiente de viscosidade aumenta. Logo, mesmo diminuindo a velocidade de transferência hidrodinâmica, o aumento do gradiente de viscosidade desloca a impedância eletro-hidrodinâmica para menores valores de p , de modo que os resultados experimentais são simulados para $\nu^*(0) = 7$ enquanto que a curva em $\nu^*(0) = 4$ está deslocada para maiores valores de p .

4.3 Resultados Não Estacionários Obtidos Quando Há Relaxação da Viscosidade

Na presença de um gradiente de viscosidade que sofre relaxação quando a velocidade de rotação do eletrodo é perturbada senoidalmente, a resolução do problema da impedância eletro-hidrodinâmica para uma superfície uniformemente acessível começa com a resolução do sistema de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2f_1 + h_1' = 0 \\ 2f_2 + h_2' = 0 \\ f_1 p + 2F f_2 - 2G g_2 + H f_2' + h_2 F' - (\bar{\nu}^*)' f_2' - \tilde{\nu}_2' F' - \bar{\nu}^* f_2'' - \tilde{\nu}_2 F'' = 0 \\ -f_2 p + 2F f_1 - 2G g_1 + H f_1' + h_1 F' - (\bar{\nu}^*)' f_1' - \tilde{\nu}_1' F' - \bar{\nu}^* f_1'' - \tilde{\nu}_1 F'' = 0 \\ g_1 p + 2F g_2 + 2f_2 G + H g_2' + h_2 G' - (\bar{\nu}^*)' g_2' - \tilde{\nu}_2' G' - \bar{\nu}^* g_2'' - \tilde{\nu}_2 G'' = 0 \\ -g_2 p + 2F g_1 + 2f_1 G + H g_1' + h_1 G' - (\bar{\nu}^*)' g_1' - \tilde{\nu}_1' G' - \bar{\nu}^* g_1'' - \tilde{\nu}_1 G'' = 0 \end{array} \right.$$

com as condições de contorno dadas pelas Eqs. 3.59-3.60.

4.3.1 Função de Transferência Hidrodinâmica

Os resultados obtidos para a função de transferência hidrodinâmica, definida pela Eq. 4.14, para $\nu^*(0) = 5$ e número de Schmidt igual a 2000, no caso em que ocorre a relaxação da viscosidade ($\tilde{\nu}^* \neq 0$) de acordo com o perfil dado pela Eq. 3.125 e para $k = 0, 3$, é visto na Fig. 4.27.

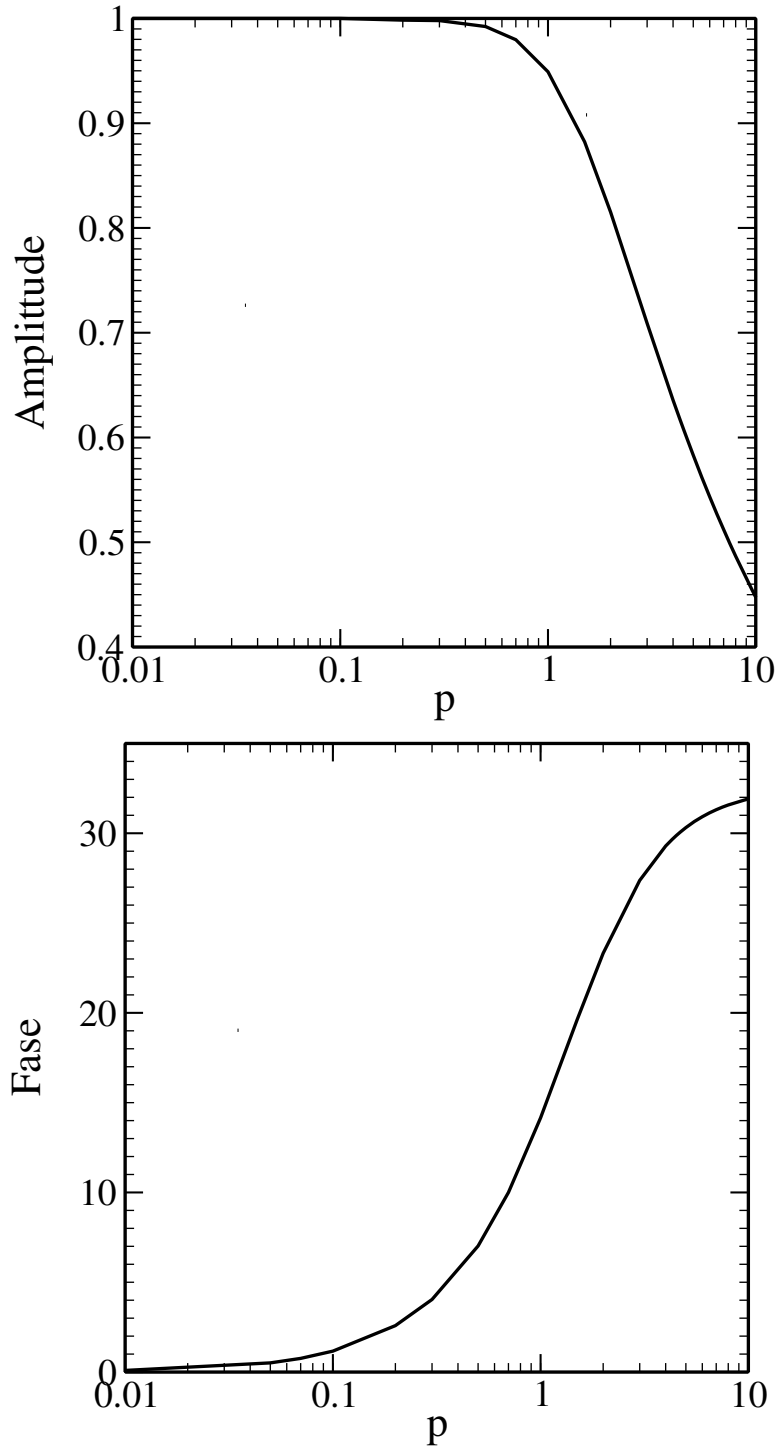


Figura 4.27: Amplitude e Fase de Z_{HD} obtida com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 5$ utilizando o perfil de viscosidade flutuante dado pela Eq. 3.125 com $k = 0, 3$.

A Fig. 4.27 também mostra a função de transferência hidrodinâmica quando $\nu^*(0) = 5$ e não há relaxação da viscosidade, ou seja, $\tilde{\nu}^* = 0$. Entretanto, observa-se uma única curva na figura por conta do fato dos resultados na presença e na ausência de relaxação da viscosidade serem exatamente iguais. Este resultado pode ser explicado a partir dos resultados estacionários. Conforme foi visto na seção 4.1.1, as Figs. 4.2 e 4.3 mostram que, nas vizinhanças da superfície do eletrodo,

as funções adimensionais F e G são aproximadamente lineares de modo que F'' e G'' são aproximadamente iguais a zero. Como a parte real e a parte imaginária da viscosidade flutuante (ν_1 e ν_2) são multiplicadas por F'' e G'' respectivamente, a dependência da função de transferência hidrodinâmica em relação a relaxação da viscosidade é desprezível.

4.3.2 Impedância de Concentração (Impedância de Difusão)

A impedância de difusão ou impedância de difusão, Z_W , no caso em que há relaxação da viscosidade ($\tilde{\nu}^* \neq 0$) é a homogênea da Eq. 3.127,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d\theta_h}{d\xi} + \left(\frac{2mk\tilde{C}'(\bar{\nu}^*)'}{(\bar{\nu}^*)^2} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right. \\ \left. - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \theta_h - jSc\bar{\nu}^*p\tilde{C} = 0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Uma vez que no caso não estacionário \tilde{C} sempre existe, independente de existir ou não gradiente de viscosidade, é necessário admitir, de acordo com a Eq. 3.125, $k = 0$ para que não ocorra flutuação da viscosidade. Portanto, é importante antes de analisar o gradiente de viscosidade, verificar a influência de k sobre a impedância de difusão.

As Figs. 4.28 e 4.29 mostram a impedância de difusão na representação gráfica de Nyquist para $\nu^*(0) = 1$ e 5, número de Schmidt 2000 e $k = 1$ e 5. Conforme pode-se verificar, a impedância de difusão é anômala, do mesmo modo que quando não há flutuação da viscosidade (Fig. 4.23). Entretanto, neste caso observa-se que dependendo do valor de k , para um valor constante de $\nu^*(0)$, a impedância de difusão anômala mostra a condição denominada de superdifusão (acima da reta para $\nu^*(0) = 1$) ou a condição de subdifusão (abaixo da reta para $\nu^*(0) = 1$). Este comportamento é diferente de quando não existe relaxação da viscosidade. Conforme se observa na Fig. 4.23, quando não há relaxação da viscosidade a impedância de difusão anômala em altas frequências sempre se situa acima da impedância de difusão normal ($\nu^*(0) = 1$), ou seja, a difusão sempre apresenta a condição de superdifusão.

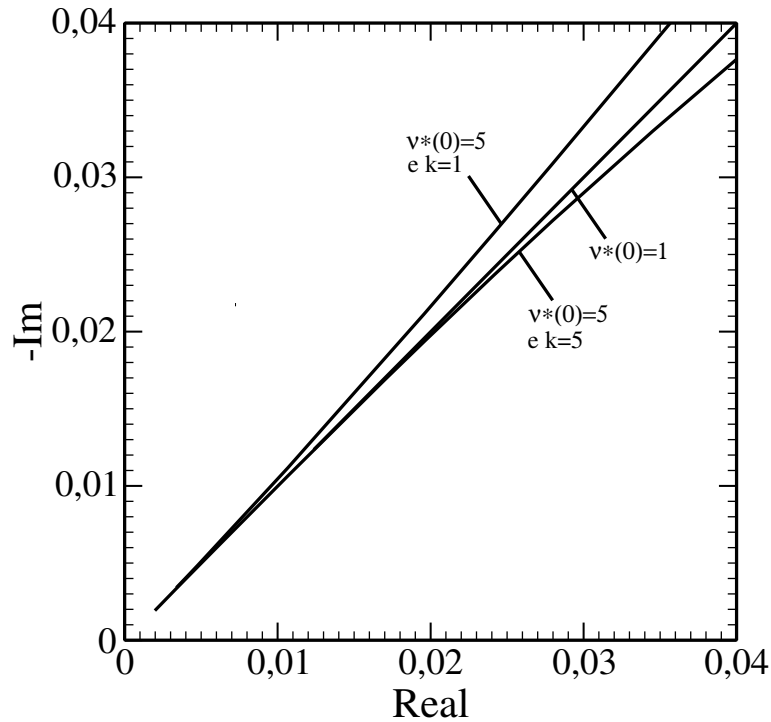


Figura 4.28: Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtidas com $Sc = 2000$, $\nu^*(0) = 1$ e 5 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 1$ e 5 .

Entretanto, independente da condição ser superdifusão ou subdifusão, a Fig. 4.29 mostra que a resistência de difusão (R_d) é menor do que no caso em que a impedância de difusão é normal ($\nu^*(0) = 1$).

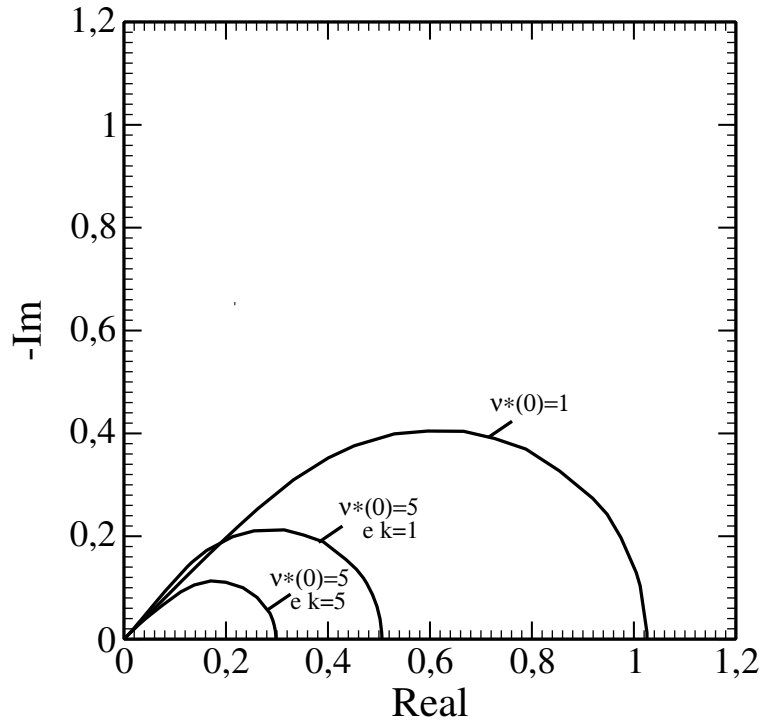


Figura 4.29: Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtidas com $Sc = 2000$, $\nu^*(0) = 1$ e 5 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 1$ e 5 .

Este resultado mostra claramente que a difusão anômala surge devido a uma diminuição na resistência de difusão.

A Fig. 4.29 mostra ainda que R_d diminui quando o valor de k aumenta para um valor constante de $\nu^*(0)$. Portanto, o processo transiente está se tornando mais rápido à medida que o valor de k aumenta. Logo, o processo transiente é mais rápido quando ocorre relaxação da viscosidade ($k \neq 0$) do que quando a viscosidade não relaxa $k = 0$.

Quando a condição é de superdifusão, a Fig. 4.30 mostra que o aumento do gradiente de viscosidade aumenta a diferença da impedância de difusão anômala em relação a difusão normal. Também no caso da condição de subdifusão, a Fig. 4.31 mostra que o aumento do gradiente de viscosidade provoca um aumento no afastamento da impedância de difusão anômala em relação a impedância de difusão normal. Nos dois casos, o aumento do afastamento em relação a impedância de difusão normal decorre da diminuição da resistência de difusão, conforme se observa nas Figs. 4.32 e 4.33.

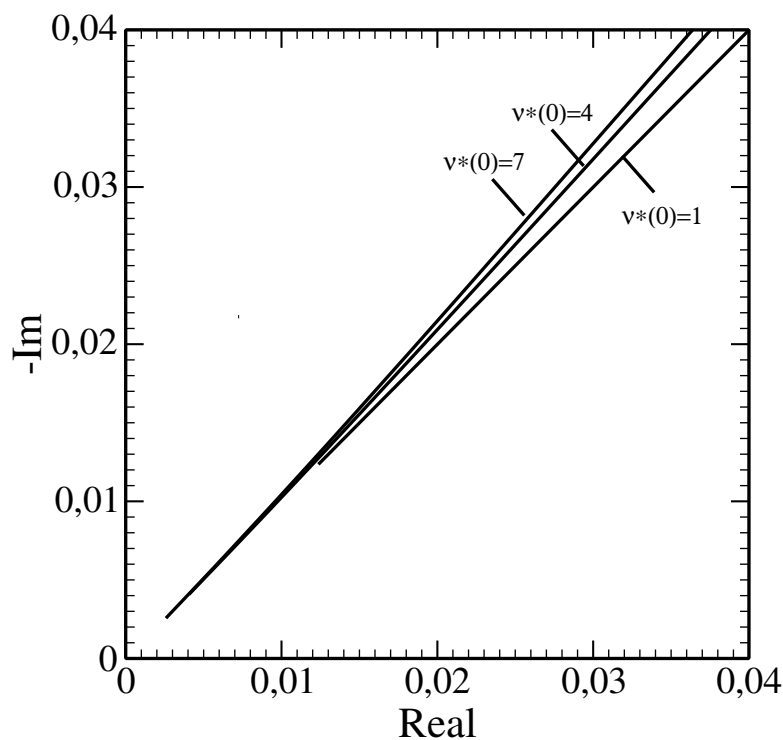


Figura 4.30: Diagrama de Nyquist impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 2$.

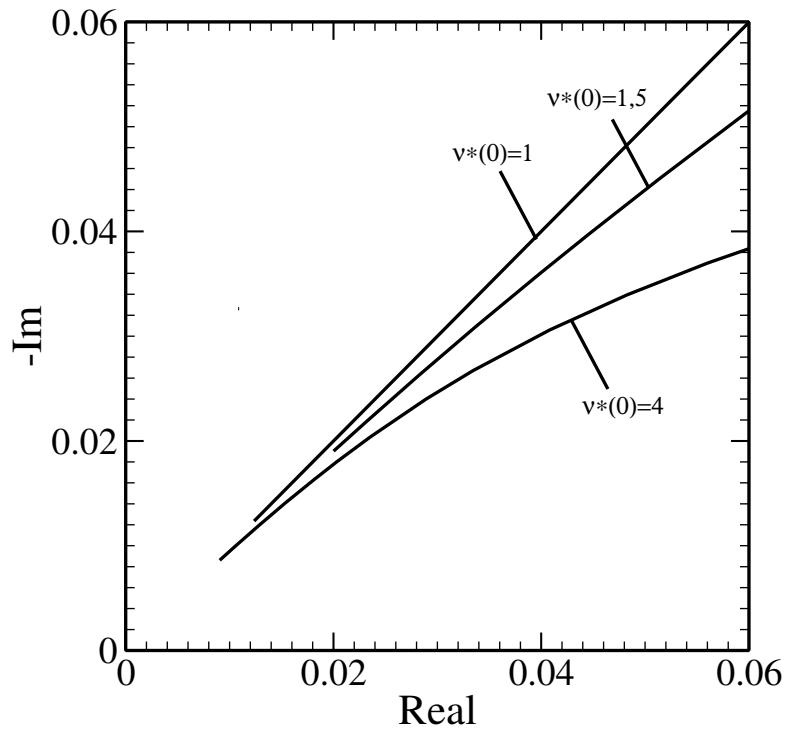


Figura 4.31: Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1; 1,5$ e 4 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 10$.

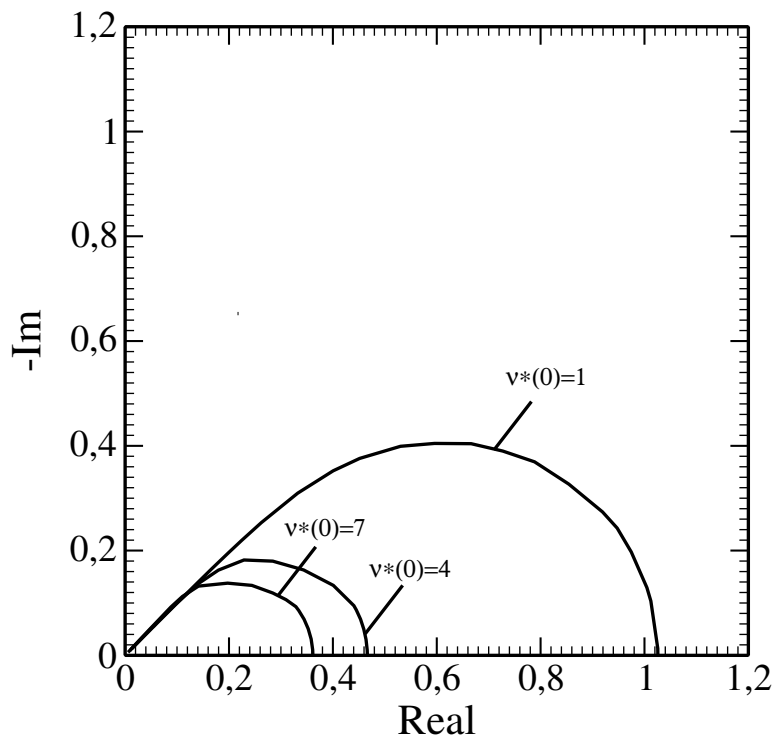


Figura 4.32: Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1, 4$ e 7 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 2$.

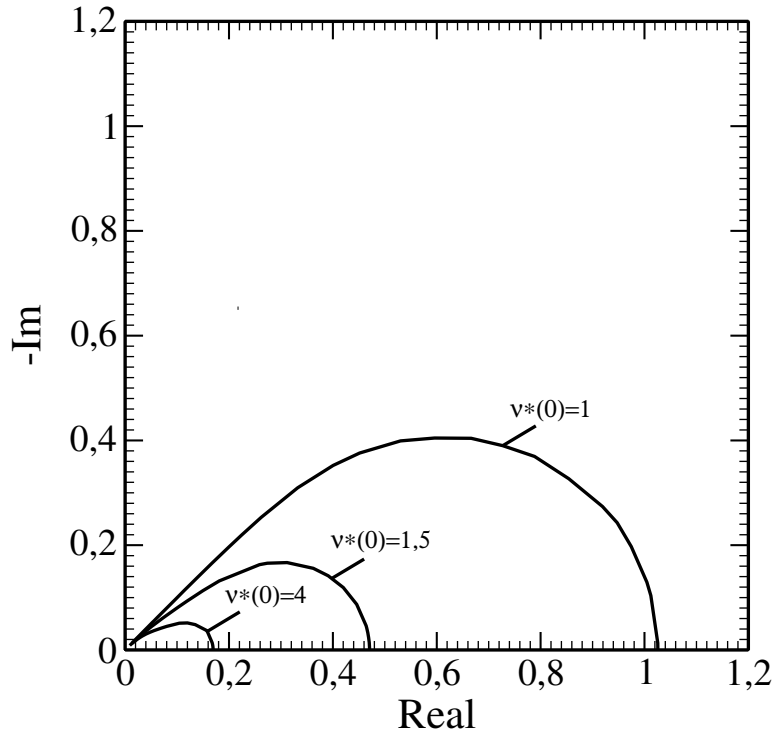


Figura 4.33: Diagrama de Nyquist da impedância de difusão com foco na origem obtido com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 1; 1,5$ e 4 , considerando o perfil de viscosidade não flutuante dado por 4.1 com $k = 10$.

4.3.3 Função de Transferência de Massa

A Fig. 4.34 mostra a influência de k na função de transferência de massa. Conforme se observa, o aumento no valor de k implica em um aumento no valor do limite da diferença de fase. De modo geral, na região de altas frequências, a amplitude e a diferença de fase aumentam à medida que aumenta o valor de k , o que indica que o processo transiente se torna mais rápido com o aumento do valor de k . Este resultado pode ser considerado, com base nos resultados da seção precedente, como sendo devido à diminuição do valor de R_d à medida que o valor de k aumenta, ou seja, à medida que a relaxação da viscosidade se torna mais significativa. Este resultado é confirmado pelos resultados na Fig. 4.35. Nesta figura, compara-se os resultados da função de transferência de massa quando há relaxação da viscosidade ($k \neq 0$) com os resultados quando não há relaxação da viscosidade ($k = 0$).

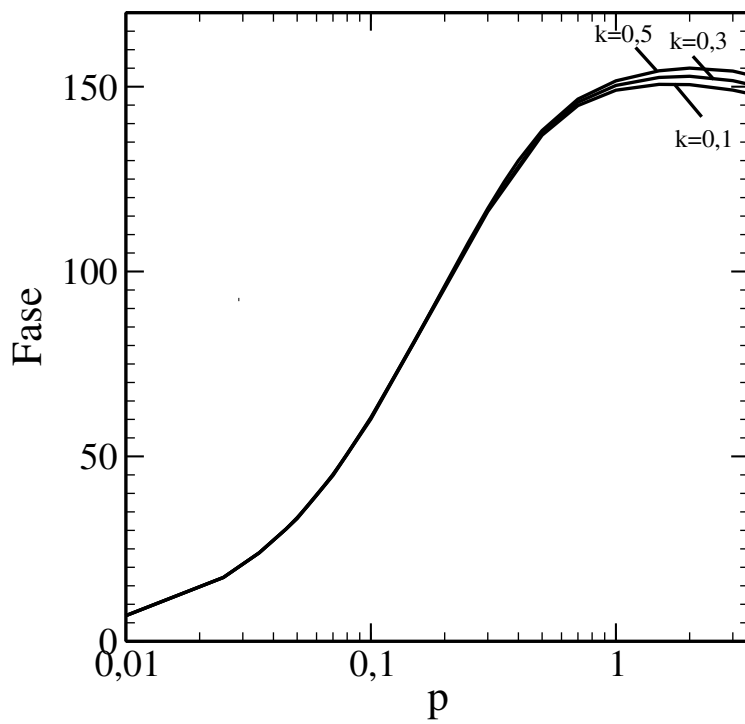
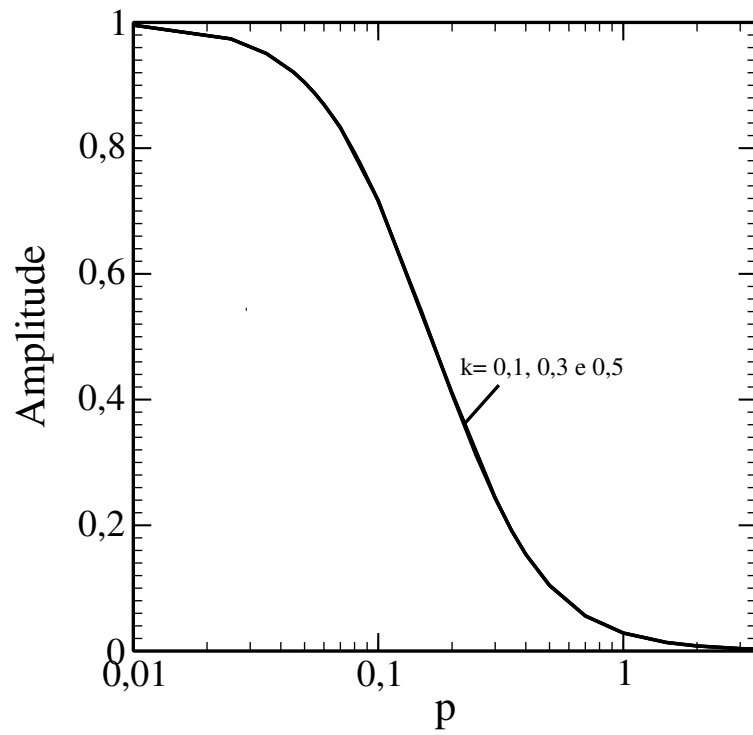


Figura 4.34: Amplitude e Fase de Z_C com $\nu^*(0) = 5$, $Sc = 2000$ e $k = 0,1, 0,3$ e $0,5$.

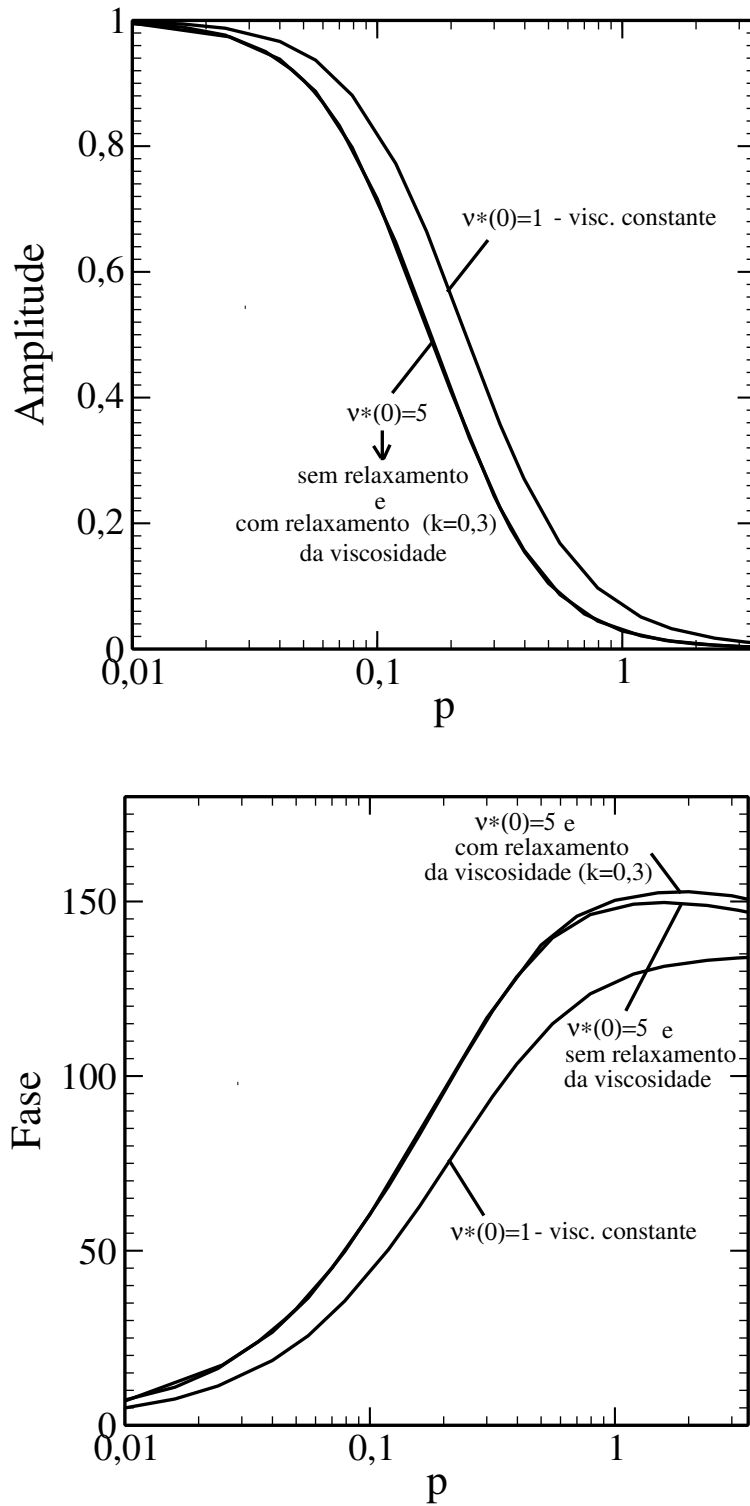


Figura 4.35: Amplitude e Fase de Z_C com $Sc = 2000$ e $\nu^*(0) = 5$ e 1 com relaxação ($k = 0, 3$) e sem relaxação da viscosidade.

Conforme pode-se observar, a relaxação da viscosidade faz com que a função de transferência de massa seja mais rápida devido ao aumento do valor de k , ou seja, devido à diminuição no valor de R_d .

A Fig. 4.36 mostra que, do mesmo modo de quando não há relaxação da viscosidade (Fig. 4.34), o aumento do gradiente de viscosidade aumenta a velocidade do

processo transiente, embora o valor do limite da diferença de fase seja independente do gradiente de viscosidade.

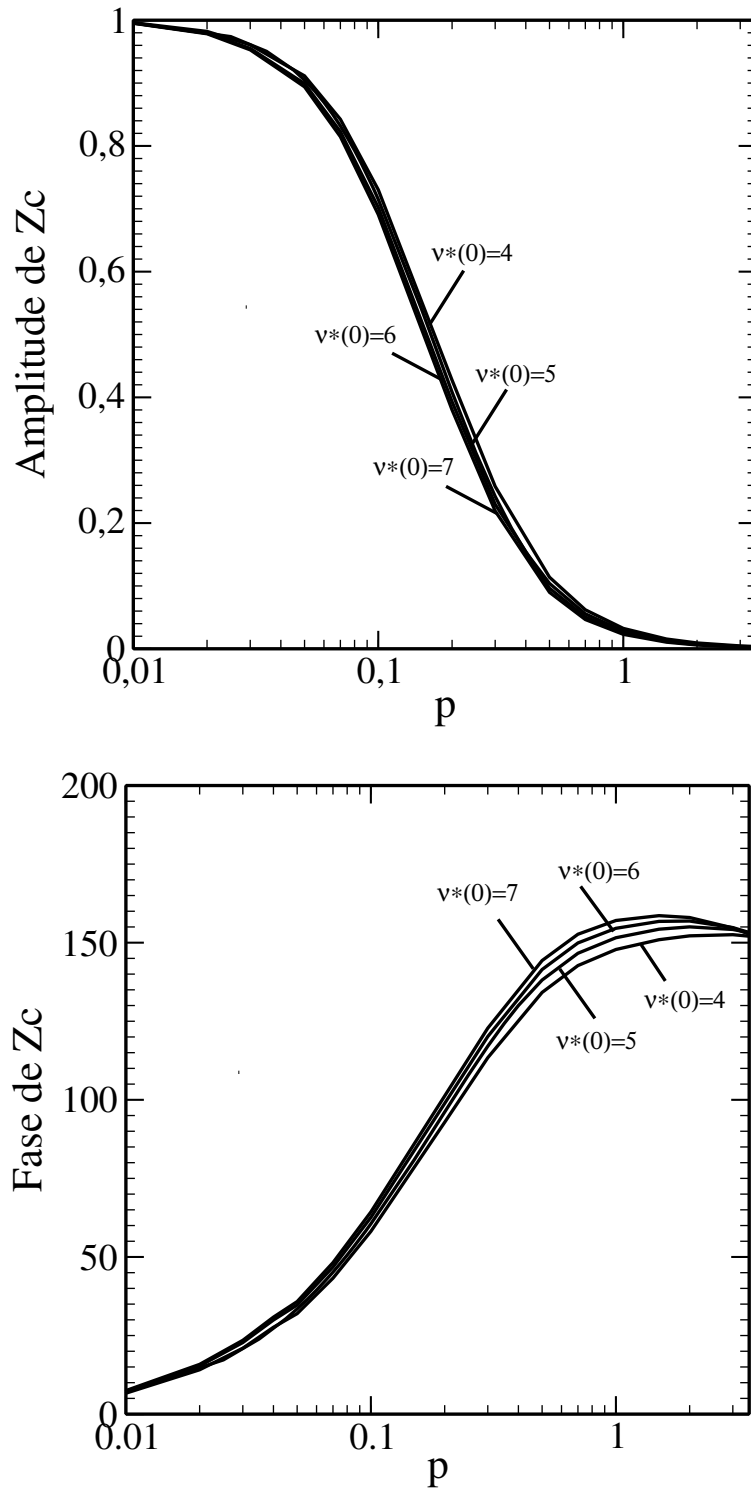


Figura 4.36: Amplitude e Fase de Z_C com $\nu^*(0) = 4, 5, 6, 7$, $Sc = 2000$ e $k = 0, 5$.

4.3.4 Impedância Eletro-hidrodinâmica

Visto que a velocidade da função de transferência hidrodinâmica (Z_{HD}) não é afetada e que a velocidade da função de transferência de massa (Z_C) aumenta devido à

relaxação da viscosidade ($k \neq 0$), pode-se prever que os resultados da impedância eletro-hidrodinâmica se deslocam para menores valores de p quando há a relaxação da viscosidade.

A Fig. 4.37 mostra a impedância eletro-hidrodinâmica em função de k , para $\nu^*(0) = 5$ e $Sc = 2000$.

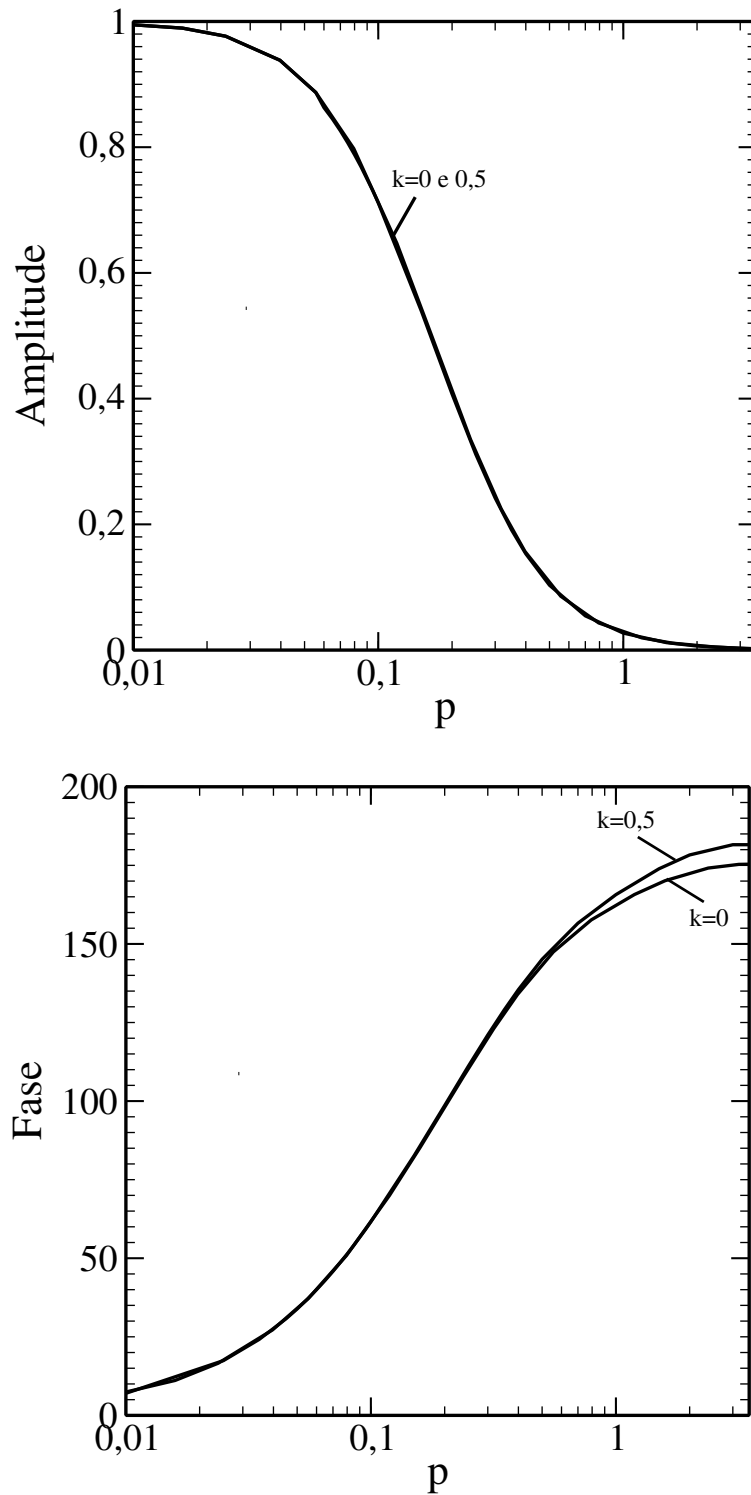


Figura 4.37: Amplitude e Fase da Imp. EHD com $\nu^*(0) = 5$, $Sc = 2000$ e $k = 0, 0$ e $0, 5$.

Conforme era previsto, a relaxação da viscosidade ($k \neq 0$) faz com que a curva de Z_{EHD} se desloque para menores valores de p em relação aos resultados em que não há relaxação de viscosidade ($k = 0$). De forma inteiramente compatível com este fato, a Fig. 4.38 mostra a simulação dos resultados experimentais quando existe relaxação da viscosidade.

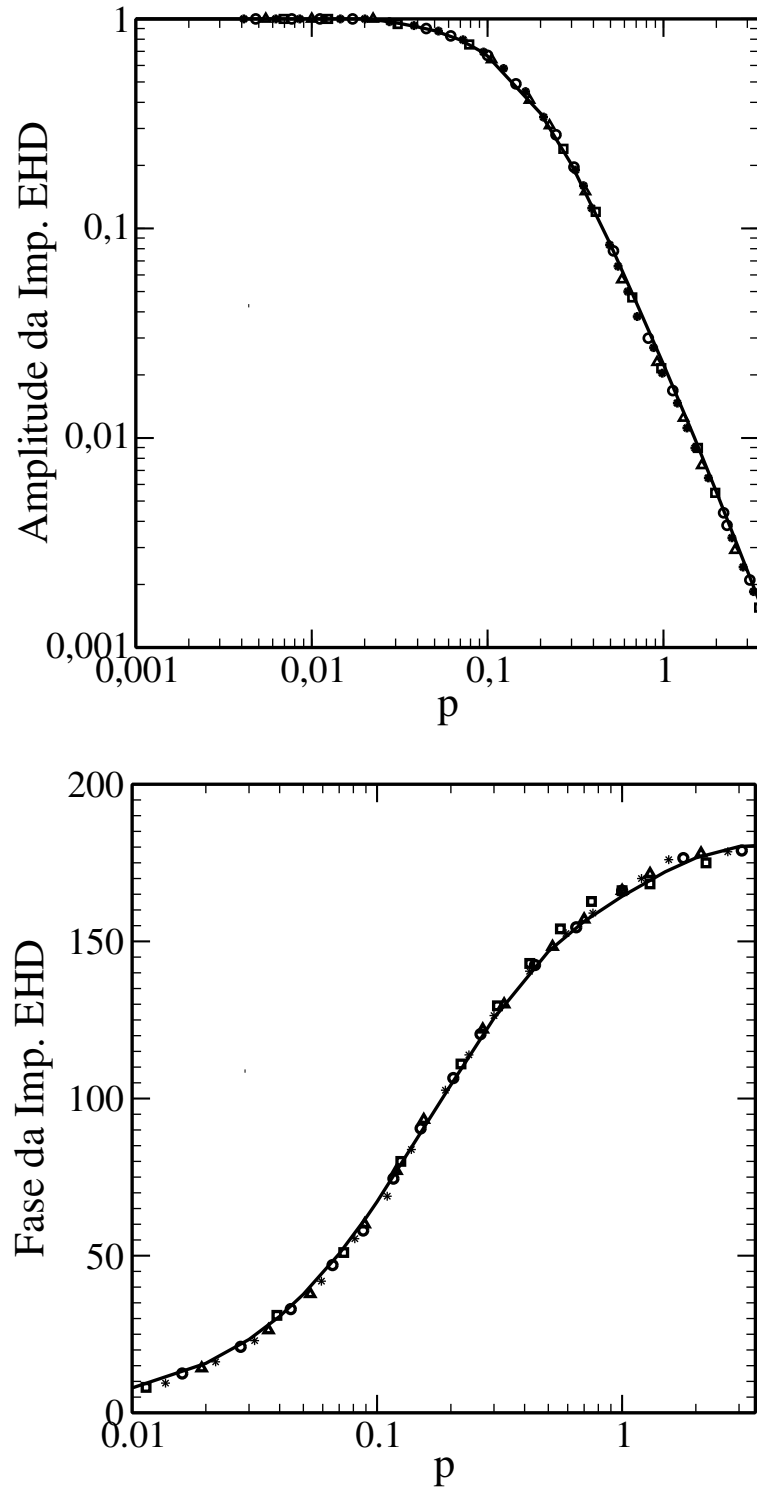


Figura 4.38: Amplitude e Fase da Imp. EHD com $\nu^*(0) = 5$, $Sc = 2000$ e $k = 0,3$.

Da mesma forma que na Fig. 4.26, quando a simulação foi feita sem flutuação da viscosidade, a Fig. 4.38 mostra um ajuste satisfatório dos resultados teóricos em relação aos resultados experimentais. Entretanto, na ausência da relaxação da viscosidade a simulação foi obtida para $\nu^*(0) = 7$ enquanto que na presença da relaxação, foi obtida para $\nu^*(0) = 5$.

Capítulo 5

Conclusões

A partir dos resultados obtidos nesta tese pode-se enunciar as seguintes conclusões:

1. A presença do gradiente de viscosidade faz com que, além da difusão molecular e do transporte convectivo, apareça um outro processo de transporte de massa. Este terceiro mecanismo é responsável pelo acoplamento entre o transporte de massa devido ao transporte convectivo e o transporte de massa devido à difusão molecular, o que permite o acoplamento entre as equações da hidrodinâmica e a equação do transporte de massa.
2. A presença do gradiente de viscosidade e, conseqüentemente, do novo mecanismo de transporte de massa, provoca o aumento do gradiente de concentração adimensional estacionário na superfície do eletrodo, $(d\bar{\theta}/d\xi)_{\xi=0}$, conforme pode ser visto na Fig. 4.13. Portanto, de acordo com a Eq. 4.27, o aumento do gradiente de viscosidade provoca a diminuição no valor da resistência de difusão, R_d . Por sua vez, a diminuição no valor de R_d provoca o surgimento da impedância de difusão anômala, o aumento da velocidade da função de transferência de massa e a diminuição da velocidade da função de transferência hidrodinâmica.
3. Embora a presença do gradiente de viscosidade diminua a velocidade do processo transiente associado com a função de transferência hidrodinâmica, o aumento da velocidade da função de transferência de massa, devido ao gradiente de viscosidade, provoca um aumento na velocidade associada com a impedância eletro-hidrodinâmica.
4. A flutuação da viscosidade permite que a impedância convectiva anômala apresente uma condição de superdifusão e uma condição de subdifusão, dependendo da proporcionalidade entre a relaxação da concentração e a relaxação da viscosidade.

5. A relaxação da viscosidade não modifica a função de transferência hidrodinâmica, mas diminui o valor da resistência de difusão, R_d , em relação a quando não existe esta relaxação. Isto faz com que o processo transiente associado com a transferência de massa se torne ainda mais rápido, de modo que foi possível simular os resultados experimentais em um valor menor de gradiente de viscosidade, comparado com o valor utilizado ao se considerar que não há relaxação da viscosidade.

Referências Bibliográficas

- [1] 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.
- [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] TRIBOLLET, B., NEWMAN, J. “The modulated flow at a rotating disk electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 130, n. 10, pp. 2016–2026, out. 1983.
- [4] LEITE, N., BARCIA, O., MATTOS, O., et al. “Hydrodynamic transfer function associated to a Rotating Disk Electrode in the presence of a viscosity gradient”, *J. Comp. Int. Sci.*, v. 4, n. 1, pp. 1–11, abr. 2014.
- [5] BARLETT, J. H. “Transient Anode Phenomena”, *Trans. Electrochem. Soc.*, v. 87, n. 1, pp. 521–545, jul. 1945.
- [6] BARLETT, J. H., STEPHENSON, L. “Anodic Behavior of Iron in H_2SO_4 ”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 99, n. 12, pp. 504–512, mar. 1952.
- [7] SERRA, M., FELIU, S. “Proc. 6th Meeting Intern. Comm. Electrochem. Thermodynamics and Kinetics”. 1955. 360.
- [8] FROMENT, M., KEDDAM, M., MOREL, P. “Sur la polarisation d’ une életrode de fer et son état de Surface”, *Comptes rendus Academie des Sciences*, v. 22, n. 253, pp. 2529–2531, nov. 1961.
- [9] EPELBOIN, I., KEDDAM, M. “Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 117, n. 8, pp. 1052–1056, maio 1970.
- [10] HOAR, T. P. *Modern Aspects of Electrochemistry*. J. o ’ m. bockris ed. Butterworths, London, Scientific Publications, 1959.

- [11] BECK, T. R. “Formation of Salt Films during Passivation of Iron”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 129, n. 11, pp. 2412–2418, nov. 1982.
- [12] PIGEAUD, A., KIRKPATRICK, H. B. “A correlated potentiostatic microscopic study of iron passivation in sulfuric acid”, *Corrosion*, v. 25, n. 5, pp. 209–214, maio 1969.
- [13] PODESTA, J. J., PIATTI, R. C. V., ARVIA, A. J. “The Potentiostatic Current Oscillations at Iron/Sulfuric Acid Solution Interfaces”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 126, n. 8, pp. 1363–1969, ago. 1979.
- [14] EPELBOIN, I., GABRIELLI, C., KEDDAM, M., et al. “Passivation of Iron in Sulfuric Acid Medium”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 119, n. 12, pp. 1632–1637, dez. 1972.
- [15] ROBERTSON, B., TRIBOLLET, B., DESLOUIS, C. “Measurement of Diffusion Coefficients by DC and EHD Electrochemical Methods”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 135, n. 9, pp. 2279–2284, set. 1988.
- [16] TRIBOLLET, B., NEWMAN, J., SMYRL, W. H. “Determination of the Diffusion Coefficient from Impedance Data in the Low Frequency Range”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 135, n. 1, pp. 134–138, jan. 1988.
- [17] DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., DUPRAT, M., et al. “Transient Mass Transfer at a Coated Rotating Disk Electrode - Diffusion and Electrohydrodynamical Impedances”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 134, n. 10, pp. 2496–2501, mar. 1987.
- [18] NOGUEIRA, T. M. C., MATTOS, O. R. “Use of a Rotating Disc Electrode to study the influence of sulfate anions on the Anodic Dissolution of iron”, *Materials Science Forum*, v. 8, pp. 43–52, jan. 1986.
- [19] MOINA, C., POSADAS, D. “Salt Formation During the Anodic Dissolution of Iron in $(NH_4)_2SO_4$ at pH = 2 – I. Steady State Behavior”, *Electrochimica Acta*, v. 32, n. 8, pp. 1203–1208, ago. 1987.
- [20] RUSSELL, P., NEWMAN, J. “Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulfate Electrolytes - I Formation and Growth of a Porous Salt Film”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 133, n. 1, pp. 59–69, jan. 1986.
- [21] ESTEVES, M. J. C., CARDOSO, M. J. E. M., BARCIA, O. E. “Debye-Hückel Model for Calculating the Viscosity of Binary Strong Electrolyte Solutions at Different Temperatures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, pp. 5121–5028, ago. 2002.

- [22] V.G.LEVICH. *Physicochemical Hydrodynamics*. Nj ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1962.
- [23] NEWMAN, J. S. *Electrochemical Systems*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1973.
- [24] KÁRMÁN, T. V. “Über Laminare und Turbulente Reibung”, *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, v. 1, n. 4, pp. 233–252, ago. 1921.
- [25] COCHRAN, W. G. “The flow due to a rotating disc”, *Mathematical Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 30, n. 03, pp. 365, jul. 1934.
- [26] GREGORY, D. P., RIDDIFORD, A. C. *J. Chem. Soc.*, pp. 3765–3766.
- [27] RIDDIFORD, A. C. *in Advanced Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol. 4 ed. , P. Delahay and C. W. Tobias, 1966.
- [28] NEWMAN, J. “Current Distribution on a Rotating Disk below the Limiting Current”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 113, n. 12, pp. 1235–1241, maio 1966.
- [29] NEWMAN, J. “The Diffusion Layer on a Rotating Disk Electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 114, n. 3, pp. 239, dez. 1967.
- [30] NEWMAN, J. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. 5 ed. New York, p. 87, Interscience, 1967.
- [31] BARCIA, O. E. *Efeito do Sulfato e dos Halogenetos na dissolucao Anodica do Ferro: um Estudo via Impedancia Eletroquimica e Eletro-hidrodinamica*. Tese de Doutorado.
- [32] NEWMAN, J., HSUEH, L. “The Effect of Variable Transport Properties on Mass Transfer to Rotating Disk”, *Electrochimica Acta*, v. 239, n. 12, pp. 417–427, abr. 1967.
- [33] HSUEH, L., NEWMAN, J. “Mass transfer and polarization at a rotating disk electrode”, *Electrochem. Acta*, v. 12, n. 4, pp. 429–438, abr. 1967.
- [34] NEWMAN, J., BENNION, D., TOBIAS, C. W. *Ber. Bunsenges , Phys. Chem.*, v. 7, n. 608.
- [35] ALBERY, W. J., HILLMAN, A. R., BRUCKENSTEIN, S. “Hydrodynamic modulation at a rotating disc electrode”, *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 100, n. 1-2, pp. 687–709, jun. 1979.

- [36] DESLOUIS, C., EPELBOIN, I., GABRIELLI, C., et al. “Relationship between the Electrochemical Impedance and the Electrohydrodynamical Impedance Measured using a Rotating Disk Electrode”, *J. Electroanal. Chem.*, v. 107, n. 1, pp. 193–195, fev. 1980.
- [37] SHARMA, V. P. “Flow and Heat Transfer Due to Small Torsional Oscillations of a Disk About a Constant Mean”, *Acta Mechanica*, v. 32, n. 1, pp. 19–34, jan. 1979.
- [38] BARTON, S. C., WEST, A. C. “Electrohydrodynamic Impedance in the Presence of Nonuniform Transport Properties”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 148, n. 4, pp. A381–A387, jan. 2001.
- [39] JENKIN, H. D. B., MARCUS, Y. “Viscosity B-coefficients of ions in solution”, *Chem. Rev.*, v. 95, n. 8, pp. 2695–2724, dez. 1995.
- [40] 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.
- [41] LEITE, N. A., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R. “Cálculo da Impedância Eletro-Hidrodinâmica Levando em Conta o Acoplamento do Transporte de Momento com o Transporte de Massa”. 2014. Intercorr2014 - trabalho 60.
- [42] HILDEBRAND, F. B. *Advanced Calculus for Applications*. 1 ed. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1948.
- [43] COMPT, A., METZLER, R. “The Generalized Cattaneo Equation for the Description of Anomalous Transport Processes”, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 30, n. 21, maio 1997.
- [44] BISQUERT, J., COMPT, A. “Theory of the Electrochemical Impedance of Anomalous Diffusion”, *J. Electroanalytical Chemistry*, , n. 499, pp. 112–120.
- [45] LEITE, N. A., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., et al. “Hydrodynamic and Mass Transport Coupled through the Viscosity: Analysis of Steady-State and EHD Impedance”, *J. Electrochem. Soc.*, v. 162, n. 10, pp. H806–H810, ago. 2015.

Apêndice A

Trabalhos Futuros

1. Investigar outros perfis de viscosidade que permitam obter uma expressão para a relaxação da viscosidade.
2. Obter um perfil para o coeficiente de difusão dado pelo perfil de viscosidade através da equação de Stokes-Einstein. Estudar o processo de transporte de massa estacionário e não estacionário usando esse perfil de coeficiente de difusão na ausência de convecção. Fazer a correspondência entre esse processo de difusão e a difusão fractal, de modo a obter uma relação entre o comprimento fractal e o gradiente de difusão.
3. Estudar o comportamento assintótico das funções de transferência hidrodinâmica e de massa e da impedância eletro-hidrodinâmica visando a obtenção de expressões analíticas para essas funções.

Apêndice B

Desenvolvimento Detalhado das Equações

B.1 Hidrodinâmica

Considerando que as características do campo hidrodinâmico na vizinhança do disco rotatório, são dadas por:

- fluido newtoniano;
- componentes da velocidade e da pressão independem da coordenada azimutal (θ);
- a taxa de variação da pressão em relação a coordenada radial (r) é nula;
- a massa específica (ρ) é constante;
- o divergente da velocidade é nulo (fluido incompressível);
- componentes verticais da velocidade variam somente na direção axial (z);
- não há influência da gravidade;

As equação da continuidade e as equações de Navier-Stokes para este sistema são dadas respectivamente por:

$$\frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{(v_\theta)^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = \frac{2\nu}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\nu \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} - \frac{2\nu v_r}{r^2} + \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_r}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{\nu}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{\nu v_\theta}{r^2} + \nu \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\nu}{r} \frac{\partial v_r}{\partial z} + \nu \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + 2 \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_z}{\partial z} + 2\nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \quad (\text{B.4})$$

onde ν corresponde a viscosidade cinemática do sistema (razão entre a viscosidade absoluta e a massa específica, $\nu = \mu/\rho$), v_r , v_θ e v_z são, respectivamente, as velocidades nas direções radial, azimutal e axial e P , corresponde a pressão. Conforme foi visto na seção 3.1, para os objetivos desta tese, não é necessário considerar a Eq. B.4. Assim, o problema hidrodinâmico se restringe, daqui para frente, somente ao sistema de equações definido pelas Eqs. B.1-B.3.

Tem-se que a velocidade de rotação do problema corresponde a uma grandeza complexa dada por:

$$\Omega = \bar{\Omega} + \Delta\Omega \exp(j\omega t) \quad (\text{B.5})$$

ou

$$\Omega = \bar{\Omega}(1 + \varepsilon \exp(j\omega t)) \quad (\text{B.6})$$

onde $\bar{\Omega}$ corresponde a velocidade de rotação do disco no estado estacionário, $\Delta\Omega$ corresponde a amplitude de modulação, ω é a frequência de modulação e, ε corresponde a razão entre $\Delta\Omega$ e $\bar{\Omega}$. Considerando que a velocidade de rotação do disco está sujeita a uma perturbação do tipo senoidal de pequena amplitude, as velocidades nas direções radial (v_r), azimutal (v_θ) e axial (v_z) e a viscosidade cinemática ν , serão dadas por:

$$v_r = \bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t} \quad (\text{B.7})$$

$$v_\theta = \bar{v}_\theta + \varepsilon \tilde{v}_\theta e^{j\omega t} \quad (\text{B.8})$$

$$v_z = \bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z e^{j\omega t} \quad (\text{B.9})$$

$$\nu = \bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t} \quad (\text{B.10})$$

Substituindo as relações dadas por B.7-B.10 nas Eqs. B.1-B.3, obtem-se:

(a) Para a Eq. B.1:

$$\frac{\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t}}{r} + \frac{\partial(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial r} + \frac{\partial(\bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z e^{j\omega t})}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\bar{v}_r}{r} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\tilde{v}_r}{r} + \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.12})$$

(b) Para a Eq. B.2:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial t} + (\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t}) \frac{\partial(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial r} - \frac{(\bar{v}_\theta + \varepsilon \tilde{v}_\theta e^{j\omega t})^2}{r} + \\ & + (\bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z e^{j\omega t}) \frac{\partial(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial z} = \frac{2(\bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t})}{r} \frac{\partial(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial r} + \\ & + 2(\bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t}) \frac{\partial^2(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial r^2} - \frac{2(\bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t})(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{r^2} + \\ & + \frac{\partial(\bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t})}{\partial z} \frac{\partial(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial z} + (\bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t}) \frac{\partial^2(\bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r e^{j\omega t})}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} & \varepsilon e^{j\omega t} j\omega \tilde{v}_r + \bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \varepsilon e^{j\omega t} \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} - \frac{(\bar{v}_\theta)^2}{r} - \frac{2\varepsilon e^{j\omega t} \bar{v}_\theta \tilde{v}_\theta}{r} + \\ & + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} = \frac{2\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{2\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \\ & + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{2\tilde{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + 2\bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial r^2} + \varepsilon e^{j\omega t} 2\bar{\nu} \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial r^2} + \varepsilon e^{j\omega t} 2\tilde{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial r^2} - \frac{2\bar{\nu} \bar{v}_r}{r^2} - \\ & - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{2\bar{\nu} \tilde{v}_r}{r^2} - \frac{\varepsilon e^{j\omega t} 2\tilde{\nu} \bar{v}_r}{r^2} + \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} + \\ & + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial z^2} + \varepsilon e^{j\omega t} \bar{\nu} \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial z^2} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

(c) Para a Eq. B.3:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{\partial t} + (\bar{v}_r + \varepsilon\tilde{v}_r e^{j\omega t}) \frac{\partial(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{\partial r} + \\
& + \frac{(\bar{v}_r + \varepsilon\tilde{v}_r e^{j\omega t})(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{r} + (\bar{v}_z + \varepsilon\tilde{v}_z e^{j\omega t}) \frac{\partial(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{\partial z} = \\
& = \frac{(\bar{\nu} + \varepsilon\tilde{\nu} e^{j\omega t})}{r} \frac{\partial(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{\partial r} - \frac{(\bar{\nu} + \varepsilon\tilde{\nu} e^{j\omega t})(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{r^2} + \\
& + (\bar{\nu} + \varepsilon\tilde{\nu} e^{j\omega t}) \frac{\partial^2(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{\partial r^2} + \frac{\partial(\bar{\nu} + \varepsilon\tilde{\nu} e^{j\omega t})}{\partial z} \frac{\partial(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{\partial z} + \\
& + (\bar{\nu} + \varepsilon\tilde{\nu} e^{j\omega t}) \frac{\partial^2(\bar{v}_\theta + \varepsilon\tilde{v}_\theta e^{j\omega t})}{\partial z^2}
\end{aligned} \tag{B.15}$$

$$\begin{aligned}
& \varepsilon e^{j\omega t} j\omega \tilde{v}_\theta + \bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \varepsilon e^{j\omega t} \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r \bar{v}_\theta}{r} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\bar{v}_r \tilde{v}_\theta}{r} + \\
& + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\tilde{v}_r \bar{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} = \frac{\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\tilde{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \\
& + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} - \frac{\bar{\nu} \bar{v}_\theta}{r^2} - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\tilde{\nu} \bar{v}_\theta}{r^2} - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\bar{\nu} \tilde{v}_\theta}{r^2} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \\
& + \varepsilon e^{j\omega t} \bar{\nu} \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \varepsilon e^{j\omega t} \frac{\partial \tilde{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial z^2} + \\
& + \varepsilon e^{j\omega t} \bar{\nu} \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial z^2} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{\nu} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z^2}
\end{aligned} \tag{B.16}$$

Portanto, de modo geral, das Eq. B.12, B.14 e B.16, obtem-se:

Caso Estacionário:

$$\frac{\bar{v}_r}{r} + \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = 0 \tag{B.17}$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} - \frac{(\bar{v}_\theta)^2}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} = \frac{2\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + 2\bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial r^2} - \frac{2\bar{\nu} \bar{v}_r}{r^2} + \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial z^2} \tag{B.18}$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r \bar{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} = \frac{\bar{\nu}}{r} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} - \frac{\bar{\nu} \bar{v}_\theta}{r^2} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial z^2} \tag{B.19}$$

com as seguintes condições de contorno:

Na superfície ($z = 0$):

$$\bar{v}_r = \bar{v}_z = 0 \quad \text{e} \quad \bar{v}_\theta = r\bar{\Omega} \quad (\text{B.20})$$

No seio da solução ($z \rightarrow \infty$):

$$\bar{v}_r = \bar{v}_\theta = 0 \quad \text{e} \quad \bar{v}_z = \text{constante} \quad (\text{B.21})$$

As relações dadas por B.20 e B.21 correspondem às condições de contorno do sistema formado pelas Eqs. B.17-B.19.

Caso não Estacionário:

$$\frac{\tilde{v}_r}{r} + \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.22})$$

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_r + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} - \frac{2\bar{v}_\theta \tilde{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} &= \frac{2\bar{v}}{r} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \\ + \frac{2\tilde{v}}{r} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + 2\bar{v} \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial r^2} + 2\tilde{v} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial r^2} - \frac{2\bar{v}\tilde{v}_r}{r^2} - \frac{2\tilde{v}\bar{v}_r}{r^2} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial r} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} + \frac{\partial \tilde{v}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} + \\ + \bar{v} \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial z^2} + \tilde{v} \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_\theta + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r \tilde{v}_\theta}{r} + \frac{\tilde{v}_r \bar{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} &= \frac{\tilde{v}}{r} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \\ + \frac{\bar{v}}{r} \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} - \frac{\bar{v}\tilde{v}_\theta}{r^2} - \frac{\tilde{v}\bar{v}_\theta}{r^2} + \tilde{v} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \bar{v} \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial z} + \frac{\partial \tilde{v}}{\partial z} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \bar{v} \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial z^2} + \\ + \tilde{v} \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (\text{B.24})$$

com as seguintes condições de contorno:

Na superfície ($z = 0$):

$$\tilde{v}_r = \tilde{v}_z = 0 \quad \text{e} \quad \tilde{v}_\theta = r\bar{\Omega} \quad (\text{B.25})$$

No seio da solução ($z \rightarrow \infty$):

$$\tilde{v}_r = \tilde{v}_\theta = \tilde{v}_z = 0 \quad (\text{B.26})$$

As relações dadas por B.20, B.21, B.25 e B.26 correspondem às condições de contorno do sistema formado pelas Eqs. B.22- B.24.

B.1.1 Hidrodinâmica Estacionária

Considerando a variável adimensional ξ , definida por 3.21 e as componentes da velocidade em função de ξ , dadas por 3.22-3.24, substituindo estas relações nas Eqs. B.17-B.19, obtem-se:

(a) Para Eq. B.17:

$$\frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial r} + \bar{\Omega}F + \frac{\partial[(\nu_\infty\bar{\Omega})^{1/2}H]}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.27})$$

$$2\bar{\Omega}F + \bar{\Omega}^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty} \right)^{1/2} (\nu_\infty)^{1/2} \frac{\partial H}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{B.28})$$

$$2\bar{\Omega}F + \bar{\Omega} \frac{\partial H}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{B.29})$$

$$2F + H' = 0 \quad (\text{B.30})$$

(b) Para Eq. B.18:

$$\begin{aligned}
r\bar{\Omega}F \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial r} - \frac{(r\bar{\Omega}G)^2}{r} + (\nu_\infty \bar{\Omega})^{1/2} H \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial z} &= \frac{2\bar{\nu}}{r} \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial r} + \\
+ 2\bar{\nu} \frac{\partial^2(r\bar{\Omega}F)}{\partial r^2} - \frac{2\bar{\nu}(r\bar{\Omega}F)}{r^2} + \frac{\partial\bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial^2(r\bar{\Omega}F)}{\partial z^2} & \quad (B.31)
\end{aligned}$$

$$r(\bar{\Omega})^2 F^2 - r(\bar{\Omega})^2 G^2 + r(\bar{\Omega})^2 H \frac{\partial F}{\partial \xi} = \frac{r(\bar{\Omega})^2}{\nu_\infty} (\bar{\nu})' \frac{\partial F}{\partial \xi} + \frac{r(\bar{\Omega})^2}{\nu_\infty} \bar{\nu} \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} \quad (B.32)$$

$$F^2 - G^2 + HF' - \frac{(\bar{\nu})'}{\nu_\infty} F' - \frac{\bar{\nu}}{\nu_\infty} F'' = 0 \quad (B.33)$$

(c) Para Eq. B.19:

$$\begin{aligned}
r\bar{\Omega}F \frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial r} + r(\bar{\Omega})^2 FG + (\nu_\infty \bar{\Omega})^{1/2} H \frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial z} &= \frac{\bar{\nu}}{r} \frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial r} - \\
- \frac{\bar{\nu}\bar{\Omega}G}{r} + \frac{\partial\bar{\nu}}{\partial z} \frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial z} + \bar{\nu} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial z} \right] & \quad (B.34)
\end{aligned}$$

$$r(\bar{\Omega})^2 FG + r(\bar{\Omega})^2 FG + r(\bar{\Omega})^2 H \frac{\partial G}{\partial \xi} = \frac{(\bar{\nu})' r(\bar{\Omega})^2}{\nu_\infty} \frac{\partial G}{\partial \xi} + \frac{\bar{\nu} r(\bar{\Omega})^2}{\nu_\infty} \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \quad (B.35)$$

$$2FG + HG' - \frac{(\bar{\nu})'}{\nu_\infty} G' - \frac{\bar{\nu}}{\nu_\infty} G'' = 0 \quad (B.36)$$

Considerando a relação dada pela Eq. 3.25, correspondente a viscosidade cinemática estacionária adimensional do sistema, pode-se apresentar os resultados obtidos para o caso estacionário como segue.

Caso Estacionário:

$$2F + H' = 0 \quad (B.37)$$

$$F^2 + G^2 + HF' - (\bar{\nu}^*)'F' - \bar{\nu}^*F'' = 0 \quad (\text{B.38})$$

$$2FG + HG' - (\bar{\nu}^*)'G' - \bar{\nu}^*G'' = 0 \quad (\text{B.39})$$

As condições de contorno para este sistema são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$F(0) = 0 \quad (\text{B.40})$$

$$G(0) = 1 \quad (\text{B.41})$$

$$H(0) = 0 \quad (\text{B.42})$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow 0$):

$$F(\infty) = 0 \quad (\text{B.43})$$

$$G(\infty) = 0 \quad (\text{B.44})$$

$$H(\infty) = \text{constante} \quad (\text{B.45})$$

B.1.2 Hidrodinâmica Não Estacionária

Para o problema da distribuição da velocidade no eletrodo de disco rotatório no estado não estacionário, descrito pelas Eqs. B.22-B.24, Sharma [37] propôs, em analogia com as Eqs. 3.22-3.24 que:

$$\tilde{v}_r = r\bar{\Omega}f \quad (\text{B.46})$$

$$\tilde{v}_\theta = r\bar{\Omega}g \quad (\text{B.47})$$

$$\tilde{v}_z = (\nu_\infty\bar{\Omega})^{1/2}h \quad (\text{B.48})$$

sendo f , g e h as velocidades não estacionárias adimensionais nas direções radial, azimutal e axial, respectivamente. Substituindo estas expressões nas Eqs. B.22-B.24, levando em conta a mudança de variável dada por 3.21 e as expressões das velocidades para o estado estacionário dadas por 3.22-3.24, obtem-se:

(a) Para Eq. B.22:

$$\bar{\Omega}f + \frac{\partial(r\bar{\Omega}f)}{\partial r} + \frac{\partial[(\nu_\infty\bar{\Omega})^{1/2}h]}{\partial z} = 0 \quad (\text{B.49})$$

$$2\bar{\Omega}f + (\nu_\infty\bar{\Omega})^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty} \right)^{1/2} \frac{\partial h}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{B.50})$$

$$2f + h' = 0 \quad (\text{B.51})$$

(b) Para Eq. B.23:

$$\begin{aligned} & j\omega r\bar{\Omega}f + r\bar{\Omega}F \frac{\partial(r\bar{\Omega}f)}{\partial r} + r\bar{\Omega}f \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial r} - 2r(\bar{\Omega})^2 Gg + \bar{\Omega}H \frac{\partial(r\bar{\Omega}f)}{\partial \xi} + \\ & + \bar{\Omega}h \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial \xi} = \frac{2\bar{\nu}}{r} \frac{\partial(r\bar{\Omega}f)}{\partial r} + \frac{2\tilde{\nu}}{r} \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial r} - \frac{2\bar{\nu}\bar{\Omega}f}{r} - \frac{2\tilde{\nu}\bar{\Omega}F}{r} + \\ & + \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty} \right) \frac{\partial\bar{\nu}}{\partial \xi} \frac{\partial(r\bar{\Omega}f)}{\partial \xi} + \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty} \right) \frac{\partial\tilde{\nu}}{\partial \xi} \frac{\partial(r\bar{\Omega}F)}{\partial \xi} + \bar{\nu} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty} \right) \frac{\partial^2(r\bar{\Omega}f)}{\partial \xi^2} + \\ & + \tilde{\nu} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty} \right) \frac{\partial^2(r\bar{\Omega}F)}{\partial \xi^2} \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

$$j\omega r\bar{\Omega}f + 2r(\bar{\Omega})^2Ff - 2r(\bar{\Omega})^2Gg + r(\bar{\Omega})^2Hf' + r(\bar{\Omega})^2hF' = \quad (\text{B.53})$$

$$= \left(\frac{\bar{\nu}'}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2f' + \left(\frac{\tilde{\nu}'}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2F' + \left(\frac{\bar{\nu}}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2f'' + \\ + \left(\frac{\tilde{\nu}}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2F'' \quad (\text{B.54})$$

Considerando que a frequência adimensional de modulação p é dada pela Eq. 3.38, dividindo a Eq. B.54 por $r(\bar{\Omega})^2$, obtem-se:

$$jpf + 2Ff - 2Gg + Hf' + hF' - \left(\frac{\bar{\nu}'}{\nu_\infty}\right)f' - \left(\frac{\tilde{\nu}'}{\nu_\infty}\right)F' - \\ - \left(\frac{\bar{\nu}}{\nu_\infty}\right)f'' - \left(\frac{\tilde{\nu}}{\nu_\infty}\right)F'' = 0 \quad (\text{B.55})$$

(c) Para Eq. B.24:

$$j\omega r\bar{\Omega}g + r\bar{\Omega}F\frac{\partial(r\bar{\Omega}g)}{\partial r} + r\bar{\Omega}f\frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial r} + r(\bar{\Omega})^2Fg + r(\bar{\Omega})^2Gf + \\ + \bar{\Omega}H\frac{\partial(r\bar{\Omega}g)}{\partial \xi} + \bar{\Omega}h\frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial \xi} = \frac{\tilde{\nu}}{r}\frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial r} + \frac{\bar{\nu}}{r}\frac{\partial(r\bar{\Omega}g)}{\partial r} - \frac{\bar{\nu}\bar{\Omega}g}{r} - \\ - \frac{\tilde{\nu}\bar{\Omega}G}{r} + \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty}\right)\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial \xi}\frac{\partial(r\bar{\Omega}g)}{\partial \xi} + \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty}\right)\frac{\partial\tilde{\nu}}{\partial \xi}\frac{\partial(r\bar{\Omega}G)}{\partial \xi} + \bar{\nu}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty}\right)\frac{\partial^2(r\bar{\Omega}g)}{\partial \xi^2} + \\ + \tilde{\nu}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_\infty}\right)\frac{\partial^2(r\bar{\Omega}G)}{\partial \xi^2} \quad (\text{B.56})$$

$$j\omega r\bar{\Omega}g + 2r(\bar{\Omega})^2Fg + 2r(\bar{\Omega})^2Gf + r(\bar{\Omega})^2Hg' + r(\bar{\Omega})^2hG' = \\ = \left(\frac{(\bar{\nu})'}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2g' + \left(\frac{(\tilde{\nu})'}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2G' + \left(\frac{\bar{\nu}}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2g'' + \\ + \left(\frac{\tilde{\nu}}{\nu_\infty}\right)r(\bar{\Omega})^2G'' \quad (\text{B.57})$$

Considerando a frequência de modulação p , dada por 3.38, dividindo a Eq. B.56

por $r(\bar{\Omega})^2$, obtém-se:

$$\begin{aligned} j p g + 2 F g + 2 f G + H g' + h G' - \left(\frac{(\bar{\nu})'}{\nu_{\infty}} \right) g' - \left(\frac{(\tilde{\nu})'}{\nu_{\infty}} \right) G' - \\ - \left(\frac{\bar{\nu}}{\nu_{\infty}} \right) g'' - \left(\frac{\tilde{\nu}}{\nu_{\infty}} \right) G'' = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.58})$$

Considerando as relações dadas por 3.25 e 3.39, sendo esta segunda relação correspondente a viscosidade cinemática não estacionária adimensional do sistema, pode-se apresentar os resultados obtidos para o caso não estacionário como segue.

Caso não Estacionário:

$$2f + h' = 0 \quad (\text{B.59})$$

$$j p f + 2 F f - 2 G g + H f' + h F' - (\bar{\nu}^*)' f' - (\tilde{\nu}^*)' F' - \bar{\nu}^* f'' - \tilde{\nu}^* F'' = 0 \quad (\text{B.60})$$

$$j p g + 2 F g + 2 f G + H g' + h G' - (\bar{\nu}^*)' g' - (\tilde{\nu}^*)' G' - \bar{\nu}^* g'' - \tilde{\nu}^* G'' = 0 \quad (\text{B.61})$$

As condições de contorno destas equações são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$f(0) = 0 \quad (\text{B.62})$$

$$g(0) = 1 \quad (\text{B.63})$$

$$h(0) = 0 \quad (\text{B.64})$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$)

$$f(\infty) = 0 \quad (\text{B.65})$$

$$g(\infty) = 0 \quad (\text{B.66})$$

$$h(\infty) = 0 \quad (\text{B.67})$$

As funções f , g , h e $\tilde{\nu}^*$ são complexas e, portanto, cada uma delas pode ser escrita como a soma de duas funções:

$$f = f_1 + jf_2 \quad (\text{B.68})$$

$$g = g_1 + jg_2 \quad (\text{B.69})$$

$$h = h_1 + jh_2 \quad (\text{B.70})$$

$$\tilde{\nu}^* = \tilde{\nu}_1 + j\tilde{\nu}_2 \quad (\text{B.71})$$

Dessa forma, pode-se reescrever o sistema hidrodinâmico não estacionário da seguinte forma:

$$2f_1 + h'_1 = 0 \quad (\text{B.72})$$

$$2f_2 + h'_2 = 0 \quad (\text{B.73})$$

$$f_1 p + 2F f_2 - 2G g_2 + H f'_2 + h_2 F' - (\bar{\nu}^*)' f'_2 - \tilde{\nu}'_2 F' - \bar{\nu}^* f''_2 - \tilde{\nu}_2 F'' = 0 \quad (\text{B.74})$$

$$-f_2 p + 2F f_1 - 2G g_1 + H f'_1 + h_1 F' - (\bar{\nu}^*)' f'_1 - \tilde{\nu}'_1 F' - \bar{\nu}^* f''_1 - \tilde{\nu}_1 F'' = 0 \quad (\text{B.75})$$

$$g_1 p + 2F g_2 + 2f_2 G + H g'_2 + h_2 G' - (\bar{\nu}^*)' g'_2 - \tilde{\nu}'_2 G' - \bar{\nu}^* g''_2 - \tilde{\nu}_2 G'' = 0 \quad (\text{B.76})$$

$$-g_2 p + 2F g_1 + 2f_1 G + H g'_1 + h_1 G' - (\bar{\nu}^*)' g'_1 - \tilde{\nu}'_1 G' - \bar{\nu}^* g''_1 - \tilde{\nu}_1 G'' = 0 \quad (\text{B.77})$$

As condições de contorno deste último sistema são obtidas levando as Eqs. B.68-B.70 nas Eqs. B.62-B.67 e são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$f_1(0) = 0 \tag{B.78}$$

$$f_2(0) = 0 \tag{B.79}$$

$$g_1(0) = 1 \tag{B.80}$$

$$g_2(0) = 1 \tag{B.81}$$

$$h_1(0) = 0 \tag{B.82}$$

$$h_2(0) = 0 \tag{B.83}$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$f_1(\infty) = 0 \tag{B.84}$$

$$f_2(\infty) = 0 \tag{B.85}$$

$$g_1(\infty) = 0 \tag{B.86}$$

$$g_2(\infty) = 0 \tag{B.87}$$

$$h_1(\infty) = 0 \tag{B.88}$$

$$h_2(\infty) = 0 \tag{B.89}$$

B.2 Transporte de Massa

Na seção 3.2 verificou-se que, nas condições consideradas neste problema, o transporte de massa é estudado pela equação de difusão convectiva dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C) - v\nabla C \quad (\text{B.90})$$

onde C corresponde a concentração da espécie eletroativa, em mol/cm^3 , na camada de difusão, D corresponde ao coeficiente de difusão do problema, em cm^2/seg , e v corresponde a velocidade, em cm/seg .

Em coordenadas cilíndricas (r, θ, z) a equação de difusão convectiva assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \\ & - \left(v_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.91})$$

onde v_r , v_θ e v_z correspondem às velocidades nas direções radial, azimutal e axial respectivamente. No caso do disco rotatório, devido a simetria do problema, pode-se considerar que $\partial C/\partial \theta = 0$. Além disso, caso o diâmetro do disco seja muito maior do que a espessura da camada de difusão, o transporte de massa ocorre somente na direção axial, de modo que, $\partial C/\partial r = 0$. Logo, em termos analíticos, tem-se que:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial C}{\partial \theta} = 0 \quad (\text{B.92})$$

A partir destes resultados, reescreve-se a Eq. B.91 da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dz} \left(D \frac{dC}{dz} \right) - v_z \frac{dC}{dz} \quad (\text{B.93})$$

Considerando a validade da equação de Stokes-Einstein, dada por:

$$D(z)\nu(z) = D(\infty)\nu(\infty) = cte \quad (\text{B.94})$$

obtem-se o coeficiente de difusão em função da distância em relação a superfície do disco rotatório. Logo, tem-se:

$$D(z) = \frac{D(\infty)\nu(\infty)}{\nu(z)} \quad (\text{B.95})$$

onde $\nu(z)$ corresponde a viscosidade cinemática numa determinada distância z em relação a superfície do eletrodo e $\nu(\infty)$ e $D(\infty)$ correspondem, respectivamente, a viscosidade cinemática e o coeficiente de difusão no seio da solução. Observando a Eq. B.95, verifica-se que se a viscosidade cinemática do sistema fosse constante, teria-se D constante. Como neste problema considera-se a existência de um gradiente de viscosidade, pode-se reescrever a Eq. B.93 da seguinte forma:

$$\frac{dC}{dt} + v_z \frac{dC}{dz} = \frac{dD}{dz} \frac{dC}{dz} + D \frac{d^2C}{dz^2} \quad (\text{B.96})$$

Conforme foi visto na seção 3.2, a flutuação das variáveis do sistema são do tipo senoidal. Portanto,

$$\nu = \bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} \exp(j\omega t); \quad (\text{B.97})$$

$$C = \bar{C} + \tilde{C} \exp(j\omega t) \quad (\text{B.98})$$

Substituindo a Eq. B.97 na Eq. B.95, pode-se escrever que

$$D = \frac{D(\infty)\nu(\infty)}{(\bar{\nu} + \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t})} \cdot \frac{(\bar{\nu} - \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t})}{(\bar{\nu} - \varepsilon \tilde{\nu} e^{j\omega t})} \quad (\text{B.99})$$

ou

$$D = \frac{D(\infty)\nu(\infty)(\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})}{(\bar{\nu})^2 - (\varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})^2} \quad (\text{B.100})$$

e, finalmente,

$$D = \frac{D(\infty)\nu(\infty)(\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t})}{(\bar{\nu})^2} \quad (\text{B.101})$$

Mas,

$$\frac{\nu(\infty)}{D(\infty)} = Sc \quad (\text{B.102})$$

corresponde ao número de Schmidt (Sc). Logo, pode-se reescrever a Eq. B.101:

$$D = \frac{\nu(\infty)}{Sc} \cdot \frac{\nu(\infty)}{(\bar{\nu})^2} \cdot (\bar{\nu} - \varepsilon\tilde{\nu}e^{j\omega t}) \quad (\text{B.103})$$

e, conseqüentemente, a derivada de D é dada por:

$$\frac{dD}{dz} = \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{\bar{\nu}}{(\bar{\nu})^2} \right) - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{\tilde{\nu}}{(\bar{\nu})^2} \right) \quad (\text{B.104})$$

Substituindo as relações dadas por B.103 e B.104 na Eq. B.96, obtem-se:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} + v_z \frac{dC}{dz} &= \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\bar{\nu}}{(\bar{\nu})^2} \right] \frac{dC}{dz} - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\tilde{\nu}}{(\bar{\nu})^2} \right] \frac{dC}{dz} + \\ &+ \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{\nu}}{(\bar{\nu})^2} \frac{d^2C}{dz^2} - \frac{\varepsilon e^{j\omega t}}{Sc} \left(\frac{\nu(\infty)}{\bar{\nu}} \right)^2 \tilde{\nu} \frac{d^2C}{dz^2} \end{aligned} \quad (\text{B.105})$$

Substituindo as expressões de v_z e C , dadas pelas Eqs. B.9 e B.98, pode-se reescrever a Eq. B.105 da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& j\omega e^{j\omega t} \tilde{C} + \bar{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} + e^{j\omega t} \bar{v}_z \frac{d\tilde{C}}{dz} + \varepsilon e^{j\omega t} \tilde{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} = \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\bar{C}}{dz} + \\
& + e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\tilde{C}}{dz} - \varepsilon e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\tilde{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\bar{C}}{dz} + \\
& + \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \frac{d^2\bar{C}}{dz^2} + e^{j\omega t} \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{v}}{(\bar{v})^2} \frac{d^2\tilde{C}}{dz^2} - \frac{\varepsilon e^{j\omega t} [\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\tilde{v}}{(\bar{v})^2} \frac{d^2\bar{C}}{dz^2}
\end{aligned} \tag{B.106}$$

Partindo da Eq. B.106, obtem-se:

Caso Estacionário:

$$\bar{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} = \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\bar{v}} \right) \frac{d\bar{C}}{dz} + \frac{[\nu(\infty)]^2}{\bar{v}Sc} \frac{d^2\bar{C}}{dz^2} \tag{B.107}$$

Caso não Estacionário:

$$\begin{aligned}
& j\omega \tilde{C} + \bar{v}_z \frac{d\tilde{C}}{dz} - \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{\bar{v}} \right) \frac{d\tilde{C}}{dz} - \frac{[\nu(\infty)]^2}{\bar{v}Sc} \frac{d^2\tilde{C}}{dz^2} = \\
& = -\varepsilon \left\{ \tilde{v}_z \frac{d\bar{C}}{dz} + \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{d}{dz} \left[\frac{\tilde{v}}{(\bar{v})^2} \right] \frac{d\bar{C}}{dz} + \frac{\tilde{v}}{Sc} \left(\frac{\nu(\infty)}{\bar{v}} \right)^2 \frac{d^2\bar{C}}{dz^2} \right\}
\end{aligned} \tag{B.108}$$

B.2.1 Transporte de Massa Estacionário

Considerando a distância adimensional ξ definida pela Eq. 3.21 e que a componente da velocidade \bar{v}_z é dada por 3.24, pode-se reescrever a Eq. B.107 da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& [\nu(\infty)\bar{\Omega}]^{1/2} H \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \right)^{1/2} \frac{d\bar{C}}{d\xi} = \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{v}} \right) \frac{d\bar{C}}{d\xi} + \\
& + \frac{[\nu(\infty)]^2}{\bar{v}Sc} \frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \frac{d^2\bar{C}}{d\xi^2}
\end{aligned} \tag{B.109}$$

A concentração adimensional $\bar{\theta}$ é definida por:

$$\bar{\theta}(\xi) = \frac{\bar{C}(\xi) - C(\infty)}{C(0) - C(\infty)} \quad (\text{B.110})$$

onde $\bar{C}(\xi)$ corresponde a concentração a uma distância ξ da superfície do disco, $C(0)$ corresponde a concentração na superfície do disco e $C(\infty)$ a concentração no seio da solução. Considerando esta relação, e a relação dada pela Eq. 3.25, fazendo as devidas simplificações pode-se reescrever a Eq. B.109 como segue:

$$\bar{\Omega}H \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = \frac{\bar{\Omega}}{Sc} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \right) \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} + \frac{\bar{\Omega}}{\bar{\nu}^* Sc} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \quad (\text{B.111})$$

Multiplicando ambos os lados dessa última equação por $(\bar{\nu}^* Sc)/\bar{\Omega}$, obtem-se:

$$\bar{\nu}^* Sc H \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = \bar{\nu}^* \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \right) \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} + \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \quad (\text{B.112})$$

Tendo em vista que:

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \right) = -\frac{(\bar{\nu}^*)'}{(\bar{\nu}^*)^2} \quad (\text{B.113})$$

pode-se reescrever a Eq. B.112, como

$$\frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} = \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.114})$$

Fazendo a separação de variáveis na Eq. B.114, obtem-se:

$$\frac{(d^2\bar{\theta}/d\xi^2)}{(d\bar{\theta}/d\xi)} = \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \quad (\text{B.115})$$

ou

$$\frac{d[\ln(d\bar{\theta}/d\xi)]}{d\xi} = \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \quad (\text{B.116})$$

Integrando ambos os lados da equação, tem-se:

$$\int d[\ln(d\bar{\theta}/d\xi)] = \int \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] d\xi \quad (\text{B.117})$$

que corresponde a

$$\ln \left(\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) = \int_0^\xi \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] d\xi + k_1 \quad (\text{B.118})$$

sendo k_1 uma constante de integração. Aplicando a exponencial a ambos os lados da equação, obtém-se:

$$\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = \exp \left\{ \int_0^\xi \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] d\xi + k_1 \right\} \quad (\text{B.119})$$

Considerando que $\exp(k_1) = K_1$, tem-se:

$$\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = K_1 \cdot \exp \left\{ \int_0^\xi \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] d\xi \right\} \quad (\text{B.120})$$

Integrando ambos os lados desta última equação:

$$\int d\bar{\theta} = \int K_1 \cdot \exp \left\{ \int_0^\xi \left[\frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \bar{\nu}^* Sc H \right] d\xi \right\} d\xi \quad (\text{B.121})$$

e obtém-se:

$$\bar{\theta} = K_1 \cdot \int_0^\xi \exp \left[\int_0^\xi \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} d\xi + \int_0^\xi \bar{\nu}^* Sc H d\xi \right] d\xi + K_2 \quad (\text{B.122})$$

sendo K_2 uma constante de integração. Levando em conta que Sc é uma constante,

$$\bar{\theta} = K_1 \cdot \int_0^\xi \exp \left[\int_0^\xi d(\ln \bar{\nu}^*) + Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right] d\xi + K_2 \quad (\text{B.123})$$

Manipulando a equação anterior,

$$\bar{\theta} = K_1 \cdot \int_0^\xi \exp \left(\ln \bar{\nu}^* + Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi + K_2 \quad (\text{B.124})$$

ou

$$\bar{\theta} = K_1 \cdot \int_0^\xi \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi + K_2 \quad (\text{B.125})$$

A Eq. B.125 mostra a distribuição da concentração adimensional $\bar{\theta}$ em função de ξ , estando presentes na equação duas constantes a serem determinadas, K_1 e K_2 . Estas constantes podem ser determinadas a partir de [3]:

$$\xi \rightarrow 0, \quad \bar{\theta} = \bar{\theta}(0) \quad (\text{B.126})$$

$$\xi \rightarrow \infty, \quad \bar{\theta} = \bar{\theta}(\infty) \quad (\text{B.127})$$

(a) Cálculo de K_2 :

Reescrevendo a Eq. B.125 para $\xi = 0$, obtém-se:

$$\bar{\theta}(0) = K_1 \int_0^0 \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi + K_2 \quad (\text{B.128})$$

$$K_2 = \bar{\theta}(0) \quad (\text{B.129})$$

(b) Cálculo de K_1 :

Reescrevendo a Eq. B.125 para $\xi = \infty$ e substituindo K_2 por $\bar{\theta}(0)$, obtém-se:

$$\bar{\theta}(\infty) = K_1 \int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi + \bar{\theta}(0) \quad (\text{B.130})$$

$$K_1 = \frac{\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)}{\int_0^\infty \left[\bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right] d\xi} \quad (\text{B.131})$$

Substituindo K_1 e K_2 nas Eqs. B.120 e B.123, obtém-se:

$$\frac{d\bar{\theta}}{d\xi} = \frac{[\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)] \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right)}{\int_0^\infty \left[\bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right] d\xi} \quad (\text{B.132})$$

$$\bar{\theta} = \frac{[\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \left[\bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right] d\xi} \int_0^\xi \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi + \bar{\theta}(0) \quad (\text{B.133})$$

B.2.2 Transporte de Massa Não Estacionário

Considerando as relações 3.24, 3.37 e 3.21, pode-se reescrever a Eq. B.108:

$$\begin{aligned}
& j\omega\tilde{C} + [\nu(\infty)\bar{\Omega}]^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \right)^{1/2} H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{\nu}} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \\
& - \frac{[\nu(\infty)]^2}{\bar{\nu}Sc} \frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} = \varepsilon \left\{ (\nu(\infty)\bar{\Omega})^{1/2} h \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \right)^{1/2} \frac{d\tilde{C}}{d\xi} + \right. \\
& \left. + \frac{[\nu(\infty)]^2}{Sc} \frac{\bar{\Omega}}{\nu(\infty)} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{\tilde{\nu}}{(\bar{\nu})^2} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} + \frac{\tilde{\nu}}{Sc\nu(\infty)} \left(\frac{\nu(\infty)}{\bar{\nu}} \right)^2 \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} \right\} \quad (B.134)
\end{aligned}$$

Simplificando:

$$\begin{aligned}
& j\frac{\omega}{\bar{\Omega}}\tilde{C} + H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \frac{\nu(\infty)}{Sc} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{\nu}} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \frac{\nu(\infty)}{\bar{\nu}Sc} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} = \varepsilon \left\{ -\frac{1}{Sc} \frac{d}{d\xi} \left[\frac{\tilde{\nu}}{(\bar{\nu})} \right] \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \right. \\
& \left. - \frac{\nu(\infty)}{Sc} \frac{\tilde{\nu}}{(\bar{\nu})^2} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - h \frac{d\tilde{C}}{d\xi} \right\} \quad (B.135)
\end{aligned}$$

Considerando a frequência de modulação adimensional do disco (p), dada por 3.38 e a viscosidade flutuante adimensional dada por 3.39, pode-se reescrever a Eq. B.135 da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
& jp\tilde{C} + H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \frac{1}{Sc} \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \frac{1}{\bar{\nu}^*Sc} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} = \varepsilon \left\{ -\frac{1}{Sc} \frac{d}{d\xi} \left[\frac{\tilde{\nu}^*}{(\bar{\nu}^*)^2} \right] \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - \right. \\
& \left. - \frac{1}{Sc(\bar{\nu}^*)^2} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - h \frac{d\tilde{C}}{d\xi} \right\} \quad (B.136)
\end{aligned}$$

Multiplicando esta última equação por $-\bar{\nu}^*Sc$, obtem-se:

$$\begin{aligned}
& \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} + \bar{\nu}^* \frac{d}{d\xi} \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^* H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\tilde{C} = \varepsilon \left\{ \bar{\nu}^* \frac{d}{d\xi} \left[\frac{\tilde{\nu}^*}{(\bar{\nu}^*)^2} \right] \frac{d\tilde{C}}{d\xi} + \right. \\
& \left. + \frac{\tilde{\nu}^*}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} + Sc\bar{\nu}^* h \frac{d\tilde{C}}{d\xi} \right\} \quad (B.137)
\end{aligned}$$

Mas,

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{\tilde{\nu}^*}{(\bar{\nu})^2} \right) = \frac{(\tilde{\nu}^*)'}{(\bar{\nu})^2} - \frac{2\tilde{\nu}^*(\bar{\nu}^*)'}{(\bar{\nu}^*)^3} \quad (\text{B.138})$$

Logo, substituindo as relações B.110, B.113 e B.138 na Eq. B.137, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\tilde{C} = \varepsilon \left\{ \frac{(\tilde{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - \right. \\ \left. - \frac{2\tilde{\nu}^*(\bar{\nu}^*)'}{(\bar{\nu}^*)^2} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} + \frac{\tilde{\nu}^*}{\bar{\nu}^*} [C(0) - C(\infty)] \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} + \right. \\ \left. + Sc\bar{\nu}^*h[C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right\} \quad (\text{B.139}) \end{aligned}$$

Para a resolução da Eq. B.139 é necessário saber como $\tilde{\nu}^*$ varia em função de ξ . Existem duas hipóteses possíveis: $\tilde{\nu}^* = 0$ e $\tilde{\nu}^* \neq 0$. Inicialmente será considerada a primeira hipótese, ou seja, $\tilde{\nu}^* = 0$.

Cálculos Feitos com a Viscosidade não Flutuante

Neste caso, como $\tilde{\nu}^* = 0$, a Eq. B.139 se reduz a

$$\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\tilde{C} = \varepsilon Sc\bar{\nu}^*h[C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.140})$$

cujas condições de contorno são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\tilde{C}(0) = \tilde{C}(0) \quad (\text{B.141})$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$\tilde{C}(\infty) = 0 \quad (\text{B.142})$$

Para a resolução da Eq. B.140 utilizou-se o método de redução de ordem [42]. Partindo da Eq. B.140, tem-se que a homogênea desta equação é dada por:

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\theta_h}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\theta_h}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\theta_h = 0 \quad (\text{B.143})$$

com as condições de contorno:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\theta_h(0) = 1 \quad (\text{B.144})$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$\theta_h(\infty) = 0 \quad (\text{B.145})$$

Considerando que $\tilde{C} = \lambda\theta_h$, pode-se reescrever a Eq. B.140 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \frac{d^2(\lambda\theta_h)}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right) \frac{d(\lambda\theta_h)}{d\xi} - jSc\bar{\nu}^*p\lambda\theta_h = \\ & = \varepsilon Sc h\bar{\nu}^*[C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (\text{B.146})$$

Trabalhando nesta última equação, obtém-se:

$$\begin{aligned} & \lambda \left[\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right) \frac{d\theta_h}{d\xi} - jSc\bar{\nu}^*p\theta_h \right] + 2 \frac{d\lambda}{d\xi} \frac{d\theta_h}{d\xi} + \\ & + \theta_h \frac{d^2\lambda}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right) \theta_h \frac{d\lambda}{d\xi} = \varepsilon Sc h\bar{\nu}^*[C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (\text{B.147})$$

Considerando a Eq. homogênea B.143, tem-se:

$$\theta_h \frac{d^2 \lambda}{d\xi^2} + \left[2\theta'_h - Sc \bar{\nu}^* H \theta_h - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \theta_h \right] \frac{d\lambda}{d\xi} = \varepsilon Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.148})$$

Dividindo esta última equação por θ_h :

$$\frac{d^2 \lambda}{d\xi^2} + \left[2\frac{\theta'_h}{\theta_h} - Sc \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \frac{d\lambda}{d\xi} = \frac{\varepsilon}{\theta_h} Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.149})$$

Considerando que $\chi = d\lambda/d\xi$, obtem-se:

$$\frac{d\chi}{d\xi} + \left[2\frac{\theta'_h}{\theta_h} - Sc \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \chi = \frac{\varepsilon}{\theta_h} Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.150})$$

A homogênea da equação acima é dada por:

$$\frac{d\chi_h}{d\xi} + \left[2\frac{\theta'_h}{\theta_h} - Sc \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \chi_h = 0 \quad (\text{B.151})$$

Resolvendo analiticamente a Eq. B.151, obtem-se:

$$\frac{d\chi_h}{d\xi} = \left[Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - 2\frac{\theta'_h}{\theta_h} \right] \chi_h \quad (\text{B.152})$$

ou

$$\frac{d\chi_h/d\xi}{\chi_h} = Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - 2\frac{\theta'_h}{\theta_h} \quad (\text{B.153})$$

ou

$$\frac{d \ln \chi_h}{d\xi} = Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - 2\frac{\theta'_h}{\theta_h} \quad (\text{B.154})$$

Integrando ambos os lados da equação,

$$\int d \ln \chi_h = \int \left[S_c \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - 2 \frac{\theta'_h}{\theta_h} \right] d\xi \quad (\text{B.155})$$

e obtém-se:

$$\ln \chi_h = S_c \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + \int_0^\xi \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} d\xi - 2 \int_0^\xi \frac{\theta'_h}{\theta_h} d\xi + k_3 \quad (\text{B.156})$$

sendo k_3 uma constante de integração. Continuando:

$$\exp(\ln \chi_h) = \exp \left(S_c \int_\xi^0 \bar{\nu}^* H d\xi \right) \cdot \exp(\ln \bar{\nu}^*) \cdot \exp(-2 \ln \theta_h) \cdot \exp(k_3) \quad (\text{B.157})$$

Considerando que $\exp(k_3) = K_3$, obtém-se:

$$\chi_h = \frac{K_3 \bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(S_c \int_\xi^0 \bar{\nu}^* H d\xi \right) \quad (\text{B.158})$$

Tem-se que $\chi = \chi_h Y$. Substituindo esta igualdade na Eq. B.150, obtém-se:

$$\frac{d\chi_h Y}{d\xi} + \left[2 \frac{\theta'_h}{\theta_h} - S_c \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \chi_h Y = \frac{\varepsilon}{\theta_h} S_c h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.159})$$

$$\begin{aligned} Y \left\{ \frac{d\chi_h}{d\xi} + \left[2 \frac{\theta'_h}{\theta_h} - S_c \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \right] \chi_h \right\} + \chi_h \frac{dY}{d\xi} &= \\ = \frac{\varepsilon}{\theta_h} S_c h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} & \end{aligned} \quad (\text{B.160})$$

Considerando a Eq. B.151 homogênea e igual a 0, tem-se:

$$\chi_h \frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon}{\theta_h} Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.161})$$

$$\frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\theta_h \chi_h} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (\text{B.162})$$

Como χ_h é dado por B.151 e $d\bar{\theta}/d\xi$ é dado por B.132, tem-se que a Eq. B.162 pode ser reescrita como:

$$\frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon \bar{\nu}^* Sc h}{\theta_h} \frac{\theta_h^2}{K_3 \bar{\nu}^*} \frac{\bar{\nu}^* \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right]}{\exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right]} \frac{[C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \quad (\text{B.163})$$

$$\frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon \bar{\nu}^* Sc h \theta_h}{K_3} \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \quad (\text{B.164})$$

$$\int dY = \frac{\varepsilon Sc}{K_3} \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \int \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \quad (\text{B.165})$$

$$Y = \frac{\varepsilon Sc}{K_3} \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \int_0^\xi \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi + K_4 \quad (\text{B.166})$$

sendo K_4 uma constante de integração. Como $\chi = d\lambda/d\xi$ e $\chi = \chi_h Y$, considerando as relações dadas pelas Eqs. B.151 e B.166, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda}{d\xi} &= \frac{\varepsilon Sc \bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \\ &\cdot \int_0^\xi \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi + \frac{K_3 K_4 \bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \end{aligned} \quad (\text{B.167})$$

Considerando $K_3 K_4 = K_5$, integrando os dois lados da equação, tem-se:

$$\int d\lambda = \int \left\{ \frac{\varepsilon S c \bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{v}^* \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \cdot \int_0^\xi \bar{v}^* h \theta_h d\xi + \frac{K_5 \bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right\} d\xi \quad (\text{B.168})$$

$$\lambda = \varepsilon S c \left\{ \frac{[C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{v}^* \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi} \right\} \int_0^\xi \left[\frac{\bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \cdot \int_0^\xi \bar{v}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi + K_5 \int_0^\xi \left[\frac{\bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right] d\xi + K_6 \quad (\text{B.169})$$

Considerando que $\tilde{C} = \lambda \theta_h$ e que λ é dado por 3.120, tem-se:

$$\tilde{C} = \frac{\varepsilon S c \theta_h [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{v}^* \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\xi \left[\frac{\bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \cdot \int_0^\xi \bar{v}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi + K_5 \theta_h \int_0^\xi \left[\frac{\bar{v}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(S c \int_0^\xi \bar{v}^* H d\xi \right) \right] d\xi + K_6 \theta_h \quad (\text{B.170})$$

As condições de contorno de \tilde{C} são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\tilde{C}(0) = \tilde{C}(0) \quad (\text{B.171})$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$\tilde{C}(\infty) = 0 \quad (\text{B.172})$$

Essas condições de contorno, juntamente com as condições de contorno de θ_h , dadas por B.185 e B.186, possibilitam encontrar o valor de K_5 e K_6 através da Eq. B.170 conforme segue:

(a) Para $\xi \rightarrow 0$:

$$\tilde{C}(0) = K_6 \theta_h(0) \quad (\text{B.173})$$

$$K_6 = \tilde{C}(0) \quad (\text{B.174})$$

(b) Para $\xi \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) d\xi} \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \right. \\ & \left. \cdot \int_0^\xi \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi + K_5 \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \right] d\xi \end{aligned} \quad (\text{B.175})$$

Para a igualdade acima ser verdadeira a seguinte igualdade também deve ser verdadeira:

$$K_5 = -\frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp(\bar{\nu}^* H d\xi) d\xi} \int_0^\infty \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \quad (\text{B.176})$$

Logo, tem-se:

$$\begin{aligned} \tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) d\xi} \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \right. \\ & \left. \cdot \int_0^\xi \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi - \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp(\bar{\nu}^* H d\xi) d\xi} \\ & \cdot \int_0^\infty \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \right] d\xi + \tilde{C}(0) \theta_h \end{aligned} \quad (\text{B.177})$$

Este resultado mostra a flutuação da concentração, \tilde{C} , considerando-se que o gradiente de viscosidade não flutua. A outra hipótese que iremos considerar é de que $\tilde{\nu}^* \neq 0$.

Cálculos Feitos com a Viscosidade Flutuante

Neste caso, considera-se que existe um perfil de viscosidade flutuante $\tilde{\nu}^*$ em função de ξ . Levando em conta que a flutuação da viscosidade é devida a flutuação do perfil de concentração, considera-se neste trabalho, de forma inteiramente “ad hoc” que o perfil de viscosidade $\tilde{\nu}^*$ é dado por:

$$\varepsilon\tilde{\nu}^* = \frac{mk\tilde{C}}{C(0) - C(\infty)} \quad (\text{B.178})$$

sendo k uma constante arbitrária e m , dada por [1]:

$$m = \ln [\nu(0)/\nu(\infty)] \quad (\text{B.179})$$

Logo:

$$\frac{(\varepsilon\tilde{\nu}^*)}{d\xi} = \left(\frac{mk}{C(0) - C(\infty)} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} \quad (\text{B.180})$$

Substituindo as relações B.178 e B.180 na Eq. B.139, obtem-se:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} + \left(\frac{2mk}{(\bar{\nu}^*)^2} \tilde{C}' \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \tilde{C} - \\ - jSc\bar{\nu}^*p\tilde{C} = \varepsilon Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (\text{B.181})$$

cujas condições de contorno são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\tilde{C}(0) = \tilde{C}'(0) \quad (\text{B.182})$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$\tilde{C}(\infty) = 0 \quad (\text{B.183})$$

Adotando o mesmo procedimento que foi utilizado no caso da viscosidade não flutuante, escreve-se a equação homogênea da Eq. B.181,

$$\begin{aligned} \frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \left(Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d\theta_h}{d\xi} + \left(\frac{2mk \tilde{C}'(\bar{\nu}^*)' d\bar{\theta}}{(\bar{\nu}^*)^2} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right. \\ \left. - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \theta_h - j Sc \bar{\nu}^* p \tilde{C} = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.184})$$

cujas condições de contorno são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\theta_h(0) = 1 \quad (\text{B.185})$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$\theta_h(\infty) = 0 \quad (\text{B.186})$$

Considerando que $\tilde{C} = \lambda\theta_h$, pode-se reescrever a Eq. B.181 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{d^2(\lambda\theta_h)}{d\xi^2} - \left(Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d(\lambda\theta_h)}{d\xi} + \left(\frac{2mk \tilde{C}'(\bar{\nu}^*)' d\bar{\theta}}{(\bar{\nu}^*)^2} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - \right. \\ \left. \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \lambda\theta_h - j Sc \bar{\nu}^* p \lambda\theta_h = \varepsilon Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (\text{B.187})$$

Tem-se que:

$$\frac{d(\lambda\theta_h)}{d\xi} = \theta_h \frac{d\lambda}{d\xi} + \lambda \frac{d\theta_h}{d\xi}; \quad (\text{B.188})$$

$$\frac{d(\lambda\theta_h)}{d\xi} = \theta_h \frac{d^2\lambda}{d\xi^2} + 2 \frac{d\theta_h}{d\xi} \frac{d\lambda}{d\xi} + \lambda \frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} \quad (\text{B.189})$$

Substituindo B.188 e B.189 na Eq. B.187, obtem-se:

$$\begin{aligned} & \lambda \left\{ \frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \left[Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \frac{d\theta_h}{d\xi} + \left[\frac{2mk \tilde{C}(\bar{\nu}^*)' d\bar{\theta}}{(\bar{\nu}^*)^2 d\xi} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right] \theta_h - \right. \\ & \left. - jSc \bar{\nu}^* p \theta_h \right\} + \theta_h \frac{d^2\lambda}{d\xi^2} + 2 \frac{d\theta_h}{d\xi} \frac{d\lambda}{d\xi} - \left[Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \theta_h \frac{d\lambda}{d\xi} = \\ & = \varepsilon Sc h \bar{\nu}^* [(C(0) - C(\infty))] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (\text{B.190})$$

Considerando a Eq. B.184, reescreve-se B.190 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \theta_h \frac{d^2\lambda}{d\xi^2} + 2 \frac{d\theta_h}{d\xi} \frac{d\lambda}{d\xi} - \left[Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \theta_h \frac{d\lambda}{d\xi} = \\ & = \varepsilon Sc h \bar{\nu}^* [(C(0) - C(\infty))] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (\text{B.191})$$

Dividindo a equação por θ_h , obtem-se:

$$\begin{aligned} & \frac{d^2\lambda}{d\xi^2} + 2 \frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} \frac{d\lambda}{d\xi} - \left[Sc \bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \frac{d\lambda}{d\xi} = \\ & = \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\theta_h} [(C(0) - C(\infty))] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \end{aligned} \quad (\text{B.192})$$

Considerando que $d\lambda/d\xi = \chi$, tem-se:

$$\begin{aligned}
\frac{d\chi}{d\xi} + \left[2\frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} - Sc\bar{\nu}^*H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \chi &= \\
= \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\theta_h} [(C(0) - C(\infty))] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} &
\end{aligned} \tag{B.193}$$

sendo a equação homogênea de B.193 dada por:

$$\frac{d\chi_h}{d\xi} + \left[2\frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} - Sc\bar{\nu}^*H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \chi_h = 0 \tag{B.194}$$

Resolvendo a Eq. B.194, obtem-se:

$$\frac{(d\chi_h/d\xi)}{\chi_h} = Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - 2\frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} \tag{B.195}$$

$$\int d[\ln \chi_h] = \int \left[Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - 2\frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} \right] d\xi \tag{B.196}$$

$$\int d[\ln \chi_h] = mk \int \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi + Sc \int \bar{\nu}^* H d\xi + \int d[\ln \bar{\nu}^*] - 2 \int d[\ln \theta_h] \tag{B.197}$$

$$\ln \chi_h = mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi + Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + \ln \bar{\nu}^* - 2 \ln \theta_h + k_3 \tag{B.198}$$

sendo k_3 , uma constante de integração. Considerando que $\exp(k_3) = K_3$, continuando o cálculo, tem-se:

$$\chi_h = \frac{K_3 \bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \tag{B.199}$$

Considerando que $\chi = \chi_h Y$ e substituindo esta relação na Eq. B.193, obtem-se:

$$\begin{aligned}
Y \left\{ \frac{d\chi_h}{d\xi} + \left[2 \frac{(d\theta_h/d\xi)}{\theta_h} - Sc \bar{\nu}^* H - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right] \chi_h \right\} + \chi_h \frac{dY}{d\xi} = \\
= \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\theta_h} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi}
\end{aligned} \tag{B.200}$$

Considerando a equação homogênea B.194, reescreve-se a Eq. B.200:

$$\frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon Sc h \bar{\nu}^*}{\chi_h \theta_h} [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \tag{B.201}$$

Tem-se que χ_h é dada por B.194 e $d\bar{\theta}/d\xi$ é dada por B.133. Logo, pode-se reescrever a Eq. B.201:

$$\frac{dY}{d\xi} = \frac{\varepsilon Sc h \theta_h [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)] \bar{\nu}^*}{K_3 \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp (Sc \int_0^\infty \bar{\nu}^* H) d\xi} \tag{B.202}$$

$$\begin{aligned}
Y = \frac{\varepsilon Sc}{K_3} \left\{ [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)] \right\} \int_0^\xi \frac{h \theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\infty \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi + \\
+ K_4
\end{aligned} \tag{B.203}$$

sendo K_4 uma constante de integração.

Como $\chi = d\lambda/d\xi$ e $\chi = \chi_h Y$, tem-se:

$$\frac{d\lambda}{d\xi} = \chi_h Y \tag{B.204}$$

Substituindo B.194 e B.203 na Eq. B.204, obtem-se:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda}{d\xi} &= \frac{\varepsilon\bar{\nu}^*Sc}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \\
&\cdot \frac{[C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(\infty)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \cdot \int_0^\xi \frac{h\theta_h\bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi + \\
&+ \frac{K_3K_4\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]
\end{aligned} \tag{B.205}$$

$$\begin{aligned}
\int d\lambda &= \int \left\{ \frac{\varepsilon Sc \bar{\nu}^* \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]}{(\theta_h)^2 \int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \cdot \right. \\
&\cdot [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)] \int_0^\xi \frac{h\theta_h\bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi \left. \right\} d\xi + \\
&+ \int \frac{K_3K_4\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi + mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] d\xi
\end{aligned} \tag{B.206}$$

Considerando que $K_3K_4 = K_5$ e continuando a resolver a última equação, tem-se:

$$\begin{aligned}
\lambda &= \frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)][\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right] \cdot \right. \\
&\cdot \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \int_0^\xi \frac{h\theta_h\bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi \left. \right\} d\xi + \\
&+ K_5 \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \right\} d\xi + K_6
\end{aligned} \tag{B.207}$$

sendo K_6 uma constante de integração.

Tem-se que $\tilde{C} = \lambda\theta_h$. Substituindo B.207 nesta relação, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left[Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right] \right. \\
& \cdot \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} \left. \right\} d\xi + \\
& + K_5 \theta_h \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \right\} d\xi + \\
& + \theta_h K_6
\end{aligned} \tag{B.208}$$

As condições de contorno de \tilde{C} são dadas por:

Na superfície ($\xi = 0$):

$$\tilde{C}(0) = \tilde{C}(0) \tag{B.209}$$

No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$):

$$\tilde{C}(\infty) = 0 \tag{B.210}$$

Essas condições de contorno, juntamente com as condições de contorno de θ_h , dadas por B.185 e B.186, possibilitam encontrar o valor de K_5 e K_6 através da Eq. B.208. Segue abaixo:

(a) Para $\xi = 0$:

$$\tilde{C}(0) = K_6 \cdot \theta_h(0) \tag{B.211}$$

$$K_6 = \tilde{C}(0) \tag{B.212}$$

(b) Para $\xi = \infty$:

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\infty \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right. \\
& \cdot \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} \left. \right\} d\xi + \\
& + K_5 \int_0^\infty \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \right\} d\xi \quad (B.213)
\end{aligned}$$

Para a igualdade dada pela Eq. B.213 ser verdadeira é necessário que a seguinte igualdade seja verdadeira:

$$K_5 = - \frac{\varepsilon Sc [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\infty \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi \quad (B.214)$$

Logo, tem-se:

$$\begin{aligned}
\tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \right. \\
& \cdot \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \cdot \int_0^\xi \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} \left. \right\} d\xi - \\
& - \frac{\varepsilon Sc \theta_h [C(0) - C(\infty)] [\bar{\theta}(\infty) - \bar{\theta}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) d\xi} \int_0^\infty \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi. \\
& \cdot \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp \left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi \right) \exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right] \right\} d\xi + \tilde{C}(0) \theta_h \quad (B.215)
\end{aligned}$$

Esta equação mostra o perfil da concentração flutuante em função de ξ levando em conta que existe uma flutuação do gradiente de viscosidade devido a flutuação do gradiente de concentração. Como seria de se esperar, quando $k = 0$, a Eq. B.215 se

reduz a Eq. B.177.

Apêndice C

Sumário de Equações

1. Equação do Transporte de Massa não Estacionário:

- Com viscosidade constante:

$$\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - ScH \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jpSc\tilde{C} = \varepsilon Sc h [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (C.1)$$

- Sem relaxação da viscosidade:

$$\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^*H \frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\tilde{C} = \varepsilon Sc\bar{\nu}^*h [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (C.2)$$

- Com relaxação da viscosidade:

$$\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^*H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d\tilde{C}}{d\xi} + \left(\frac{2mk(\bar{\nu}^*)'}{(\bar{\nu}^*)^2} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \tilde{C} - jSc\bar{\nu}^*p\tilde{C} = \varepsilon Sc h \bar{\nu}^* [C(0) - C(\infty)] \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \quad (C.3)$$

2. Homogêneas da Eq. do Transporte de Massa não Estacionário:

- Com viscosidade constante:

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - Sc H \frac{d\theta_h}{d\xi} - jpSc\theta_h = 0 \quad (C.4)$$

- Sem relaxação da viscosidade:

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} \frac{d\theta_h}{d\xi} - Sc\bar{\nu}^* H \frac{d\theta_h}{d\xi} - jpSc\bar{\nu}^*\theta_h = 0 \quad (C.5)$$

- Com relaxação da viscosidade:

$$\frac{d^2\theta_h}{d\xi^2} - \left(Sc\bar{\nu}^* H + \frac{(\bar{\nu}^*)'}{\bar{\nu}^*} + \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) \frac{d\theta_h}{d\xi} + \left(\frac{2mk(\bar{\nu}^*)'}{(\bar{\nu}^*)^2} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} - \frac{mk}{\bar{\nu}^*} \frac{d^2\bar{\theta}}{d\xi^2} \right) \theta_h - jSc\bar{\nu}^* p\tilde{C} = 0 \quad (C.6)$$

3. Equação que define \tilde{C} :

- Com viscosidade constante:

$$\begin{aligned} \tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [\bar{C}(\infty) - \bar{C}(0)]}{\int_0^\infty \exp\left(Sc \int_0^\xi H d\xi\right) d\xi} \int_0^\xi \left[\frac{1}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi H d\xi\right) \int_0^\xi h \theta_h d\xi \right] d\xi - \\ & - \frac{\varepsilon Sc \theta_h [\bar{C}(\infty) - \bar{C}(0)]}{\int_0^\infty \exp(H d\xi) d\xi} \int_0^\infty \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \int_0^\xi \left[\frac{1}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi H d\xi\right) \right] d\xi + \tilde{C}(0) \theta_h \end{aligned} \quad (C.7)$$

- Sem relaxação da viscosidade:

$$\begin{aligned} \tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [\bar{C}(\infty) - \bar{C}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) d\xi} \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \int_0^\xi \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \right] d\xi - \\ & - \frac{\varepsilon Sc \theta_h [\bar{C}(\infty) - \bar{C}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp(\bar{\nu}^* H d\xi) d\xi} \int_0^\infty \bar{\nu}^* h \theta_h d\xi \int_0^\xi \left[\frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \right] d\xi + \tilde{C}(0) \theta_h \end{aligned} \quad (C.8)$$

- Com relaxação da viscosidade:

$$\begin{aligned} \tilde{C} = & \frac{\varepsilon Sc \theta_h [\bar{C}(\infty) - \bar{C}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) d\xi} \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \exp\left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi}\right) d\xi\right] \int_0^\xi \frac{h \theta_h \bar{\nu}^*}{\exp\left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi}\right) d\xi\right]} d\xi \right\} d\xi - \\ & - \frac{\varepsilon Sc \theta_h [\bar{C}(\infty) - \bar{C}(0)]}{\int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) d\xi} \int_0^\infty \frac{h \theta_h \bar{\nu}^*}{\exp\left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi}\right) d\xi\right]} d\xi \int_0^\xi \left\{ \frac{\bar{\nu}^*}{(\theta_h)^2} \exp\left(Sc \int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) \exp\left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi}\right) d\xi\right] \right\} d\xi + \tilde{C}(0) \theta_h \end{aligned} \quad (C.9)$$

4. Impedância Eletro-hidrodinâmica

- Com viscosidade constante:

$$W = Sc \int_0^\infty h\theta_h d\xi \quad (\text{C.10})$$

- Sem relaxação da viscosidade:

$$W = Sc \int_0^\infty \bar{\nu}^* h\theta_h d\xi \quad (\text{C.11})$$

- Com relaxação da viscosidade:

$$W = Sc \int_0^\infty \frac{h\theta_h \bar{\nu}^*}{\exp \left[mk \int_0^\xi \left(\frac{1}{\bar{\nu}^*} \frac{d\bar{\theta}}{d\xi} \right) d\xi \right]} d\xi \quad (\text{C.12})$$

Apêndice D

Algoritmo da Integração Numérica de Integrais Duplas

$$\text{Constante } D = \int_0^\infty \bar{\nu}^* \exp\left(\int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi\right) d\xi$$

Acima, tem-se:

- $\bar{\nu}^* \rightarrow$ viscosidade adimensional estacionária;
- $H \rightarrow$ velocidade estacionária adimensional na direção axial;
- $Sc \rightarrow$ número de Schmidt.

Tem-se que $\bar{\nu}^*$ e H são funções de $\xi = z^*[\nu(\infty)/\bar{\Omega}]^{1/2}$, sendo z o eixo axial, $\nu(\infty)$ a viscosidade no seio da solução e $\bar{\Omega}$ a velocidade de rotação do disco. A viscosidade $\bar{\nu}^*$ é obtida considerando um intervalo de 0 a 1, sendo este intervalo dividido em 2000 partes (e, portanto, considerando 2001 pontos na malha). A velocidade H , é obtida num intervalo de 0 a 10, sendo este intervalo dividido em 10000 partes (e, portanto, considerando 10001 pontos na malha). Sendo assim, $\bar{\nu}^*$ e H possuem 1001 pontos em comum.

Inicialmente calcula-se o vetor *int1*, composto pelos resultados da integral $\int_0^\xi \bar{\nu}^* H d\xi$ calculada em cada ponto da malha. Esse vetor foi calculado considerando o intervalo $[0, 1]$ dividido em 1000 partes de igual comprimento (utilizando, portanto, 1001 pontos). Logo, considerando o tamanho dos intervalo dado por h , tem-se:

$$h = \frac{(1 - 0)}{1000} = 0,001. \quad (\text{D.1})$$

Considerando o vetor $f(i)$ definido por:

$$f_1(i) = \bar{\nu}^*(2 \cdot i) H(i) \quad (\text{D.2})$$

com i variando de 0 a 1000 (totalizando 1001 pontos), tem-se:

$$int1(0) = 0 \quad (D.3)$$

e

$$int1(i) = h \sum_{j=1}^{n=i} f_1(j) \quad (D.4)$$

para $i \neq 0$, variando de 1 a 1000.

Considerando o vetor

$$f_2(i) = \bar{v}^*(2 \cdot i) \exp[int1(i)] \quad (D.5)$$

com i variando de 0 a 1000, utilizando o método de Simpson e considerando $n = 1000$ (número de partes em que o intervalos foi dividido) como o número de intervalos limitante do infinito, calcula-se a constante D :

$$D = \int_0^{\infty} \bar{v}^* \exp\left(\int_0^{\xi} \bar{v}^* H d\xi\right) d\xi \quad (D.6)$$

$$D = \frac{h}{3} \left[f_2(0) + 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} f_2(2 \cdot i) + 4 \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} f_2(2j-1) + f_2(n) \right] \quad (D.7)$$