

Tendências e Progressos da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil

CARMEN LÚCIA VOIGT
(Organizadora)

Atena
Editora

Ano 2018



Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Tendências e Progressos da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil

Atena Editora
2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

T291 Tendências e progressos da eletroquímica e eletroanalítica no Brasil [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-85107-36-9
DOI 10.22533/at.ed.369181909

1. Eletroquímica. I. Voigt, Carmen Lúcia.

CDD 541.37

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo do livro e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br E-mail: contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Nos dias atuais estamos diretamente ligados às tecnologias em desenvolvimento. Muitas vezes não nos damos conta de conhecer todos os processos em evolução e nem mesmo todos os produtos desenvolvidos usados em nosso cotidiano. O conhecimento dos métodos e técnicas utilizados auxilia na compreensão dos sistemas modernos que envolvem a ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente.

Relacionando o desenvolvimento à ciência, está a Química, presente em tudo, por isso chamada de ciência central, sendo uma ponte entre outras ciências. Diversos processos tecnológicos usam diretamente relação com a química para avaliação e avanço em suas pesquisas. Dentre suas diversas áreas, encontra-se a Eletroquímica, que estuda o fenômeno da transferência de elétrons para a transformação de energia química em energia elétrica e vice-versa.

A eletroquímica se faz presente em nossa rotina diária incluindo aparelhos tão utilizados como celulares, relógios e computadores, ou seja, quando falamos nestes dispositivos que possuem uma bateria, desconectados de uma fonte de energia elétrica, que seja oriunda de uma fonte geradora, estamos falando em processos relacionados a essa área da química.

Para desenvolvimento tecnológico, a eletroquímica se divide em eletroanalítica que compreende um grupo de métodos analíticos baseado nas propriedades elétricas de um analito em solução. As técnicas eletroanalíticas podem ser utilizadas em caracterizações entre compostos e validação de novos métodos.

Neste volume, organizado para você, apresentamos estudos eletroquímicos de interação entre nanocarreadores e compostos bioativos, estes apresentam elevado potencial terapêutico, mas dificuldade na obtenção de uma forma farmacêutica estável. Neste contexto estudos bioanalíticos empregam a eletroquímica, surgindo uma nova área que está sendo conhecida como Bioeletroquímica.

Além desta nova área de pesquisa, trazemos técnicas de caracterização usadas no estudo do comportamento de células solares fotovoltaicas. O aumento do interesse por aplicações fotovoltaicas tem estimulado intensivas pesquisas em materiais semicondutores que oferecem maior eficiência de conversão para as células solares. Com isso ocorre avanço tecnológico pensando no meio ambiente.

O meio ambiente também se torna foco quando existe a busca de fontes de energias renováveis, sustentáveis e menos agressivas à natureza. Ainda neste volume apresentamos outro ramo muito interessante da eletroquímica: o uso de eletrodos modificados para processos ambientais, a exemplo da reação de eletro-oxidação de glicerol, um subproduto de biocombustível. A redução eletroquímica do CO_2 utilizando novos eletrodos também se trata de estudo ambiental que mostramos neste volume.

Além disso, trazemos neste volume estudos com eletrodo de disco rotatório, um dos dispositivos experimentais mais utilizados no estudo de sistemas eletroquímicos, quando a influência do transporte de massa está presente, sendo trabalhos realizados

com cálculos e esquema numérico. Também são apresentadas tendências de validação de métodos eletroquímicos que visam validar metodologias eletroanalíticas, visando atestar a confiabilidade dos resultados gerados por estas técnicas.

Com base nestes experimentos, convidamos você a aperfeiçoar seus conhecimentos no que se refere à eletroquímica e seus diversos ramos. Os experimentos oportunizam uma nova visão de materiais, processos e técnicas na área, como desenvolvimento de novos sensores e eletrodos modificados, interações eletroquímicas, estudos de caracterizações eletroquímicas, cálculos numéricos e validação de metodologias. Enfim, deduz-se que a eletroquímica tem relação direta com a ciência, tecnologia, sociedade e meio ambiente, uma vez que pode ser utilizada em todas as áreas, tendo diferentes funções, mas com um bem em comum, desenvolver novos materiais, processos, métodos e técnicas para uso do homem em auxílio no seu cotidiano, influenciando direta e indiretamente toda a sociedade.

Boa leitura.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA INTERAÇÃO ENTRE COMPOSTOS BIOATIVOS E DENDRÍMERO PAMAM IMOBILIZADO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE OURO	
Anna Caroline Lima Candido Marílya Palmeira Galdino da Silva Emanuela Gomes da Silva Fabiane Caxico de Abreu Galdino Thiago Mendonça de Aquino	
CAPÍTULO 2	18
CARACTERIZAÇÃO MOTT-SCHOTTKY EM CÉLULA FOTOVOLTAICA DE SILÍCIO	
Francisco Marcone Lima Vanja Fontenele Nunes Antonio Paulo Santos Souza Ana Fabíola Leite Almeida Francisco Nivaldo Aguiar Freire	
CAPÍTULO 3	26
ELECTRODEPOSITION OF CADMIUM TELLURIDE ON CONDUCTIVE GLASS FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS	
Raquele Lima Moreira Francisco Nivaldo Aguiar Freire Ana Fabiola Leita Almeida Francisco Marcone Lima Paulo Herbert França Maia Júnior Manuel Pedro Fernandes Graça	
CAPÍTULO 4	36
NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FERRATO DE RUTÊNIO PARA REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE GLICEROL	
Deracilde Santana da Silva Viégas Deranilde Santana da Silva Ismael Carlos Braga Alves Isaíde de Araújo Rodrigues Aldalea Lopes Brandes Marques	
CAPÍTULO 5	53
UTILIZAÇÃO DE POLIACRILAMIDA-CO-DIALILDIMETILAMÔNIO COMO IMOBILIZADOR DE CUO NA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DE CO ₂	
Ruan Roberto Henriques Jorge Amim Júnior Ana Lucia Shiguihara Robson Valentim Pereira Kênia Silva Freitas	
CAPÍTULO 6	66
CARACTERIZAÇÃO ELETROCATALÍTICA DO CuO/Cu NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE CO ₂ UTILIZANDO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO	
Ruan Roberto Henriques	

Robson Valentim Pereira
Kênia da Silva Freitas

CAPÍTULO 7 79

ANÁLISE NUMÉRICA DO EFEITO DE REAÇÕES HOMOGÊNEAS NA CORRENTE LIMITE DO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO

Pedro Henrique Moura Leal
Oswaldo Esteves Barcia
Oscar Rosa Mattos

CAPÍTULO 8 91

CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA ATRAVÉS DE SÉRIES NUMÉRICAS

Oswaldo Esteves Barcia
Nathália de Almeida Leite da Silva
Flávio Vieira Vasques de Sousa
Pedro Rupf Pereira Viana
Oscar Rosa Mattos

CAPÍTULO 9 110

TENDÊNCIAS E PERSPECTIVAS NA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Sthéfane Valle de Almeida
Andressa Galli
Maria Lurdes Felsner

SOBRE A ORGANIZADORA..... 122

CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA ATRAVÉS DE SÉRIES NUMÉRICAS

Oswaldo Esteves Barcia

Departamento de Físico-Química e Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Nathália de Almeida Leite da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – CDUQ – RJ – Brasil

Flávio Vieira Vasques de Sousa

Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, s/n – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Pedro Rupf Pereira Viana

Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, s/n – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

Oscar Rosa Mattos

Laboratório de Ensaio Não-Destrutivos, Corrosão e Soldagem, Universidade Federal do Rio de Janeiro, s/n – Rio de Janeiro – RJ – Brasil

RESUMO: Um dos dispositivos experimentais mais utilizados no estudo de sistemas eletroquímicos, quando a influência do transporte de massa está presente, é o eletrodo de disco rotatório (EDR). Através deste eletrodo é possível estudar a cinética eletroquímica, tanto em condições estacionárias como não estacionárias (NEWMAN,1973). A resolução completa do problema hidrodinâmico para este

eletrodo implica na resolução numérica das equações de Navier-Stokes e da continuidade aplicadas ao EDR. Neste sentido, as soluções analíticas ou semi-analíticas para sistemas eletroquímicos, em estado estacionário e não estacionário, são obtidas usando-se um desenvolvimento em séries para a solução do problema hidrodinâmico. Mas, frequentemente é usado para o perfil da velocidade hidrodinâmica somente o primeiro termo da expansão em série (TRIBOLLET;NEWMAN,1983). Este trabalho investiga a influência do número de termos nas séries hidrodinâmicas sobre a simulação de resultados experimentais obtidos para o patamar de corrente no estado estacionário e para a impedância eletro-hidrodinâmica (EHD) considerando um EDR cuja superfície é uniformemente acessível. Ao longo do texto discutimos a influência do número de termos na velocidade estacionária e na velocidade não estacionária.

PALAVRAS-CHAVE: impedância, eletro-hidrodinâmica, eletrodo, disco rotatório.

ABSTRACT: One of the experimental devices most used in the study of electrochemical systems affected by mass transport is the rotating disk electrode (RDE). This electrode allows the investigation of electrochemical kinetics, under both stationary and non-stationary conditions (NEWMAN,1973).

However, the complete hydrodynamic problem solution for this electrode implies the numerical solution of Navier-Stokes and continuity equations applied to the RDE. In this sense, analytical or semi-analytical approaches for stationary and non-stationary electrochemical systems are obtained using a power series development for solving the hydrodynamic problem. However, only the first term of the power series expansion (TRIBOLLET;NEWMAN,1983) is often used to describe the hydrodynamic velocity profile. This work investigates the effect of the number of terms in the hydrodynamic series on the simulation of experimental results obtained at the stationary current plateau as well as electro-hydrodynamic impedance (EHD) for a RDE presenting uniformly accessible surface. The influence of the number of terms on stationary and non-stationary velocity is discussed.

KEYWORDS: impedance, electro-hydrodynamic, electrode, rotating disk.

1 | PROBLEMA HIDRODINÂMICO PARA UM DISCO ROTATÓRIO

Conforme se observa na Figura 1, para um disco que está rodando em torno de um eixo perpendicular ao plano do disco num fluido com propriedades físico-químicas constantes, o movimento do fluido é na direção da superfície do disco quando o fluido está longe desta superfície. Na camada próxima a superfície do disco, como consequência da condição de estagnação na parede, o fluido adquire um movimento de rotação cuja velocidade angular, Ω , aumenta a medida que o fluido se aproxima da superfície do disco. Deste modo, as partículas que fluem axialmente na direção do disco são ejetadas devido a força centrífuga. Nestas condições, o movimento do fluido neste problema é tridimensional. Existe uma velocidade na direção r , v_r , existe uma velocidade na direção θ e v_θ e existe uma velocidade na direção axial z , v_z .

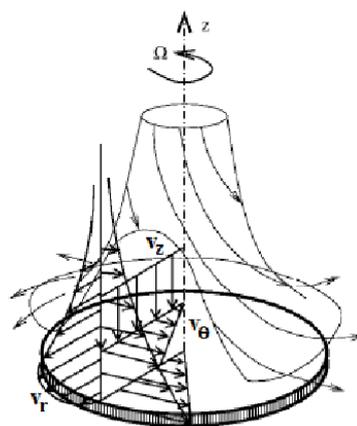


FIGURA 1: Disco Rotatório (PONTES,2016)

Considerando o sistema de coordenadas cilíndricas (r, θ, z) , o fluido incompressível, e o plano de rotação do disco como sendo infinito podemos escrever as equações de Navier-Stokes e da continuidade como sendo dadas por:

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = \mu \left\{ \frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right\} \quad (1)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) = \mu \left\{ \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right\} \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left\{ \frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right\} \quad (3)$$

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

onde: ρ é a massa específica e μ a viscosidade absoluta.

Neste capítulo além do disco rotatório em estado estacionário, quando a velocidade angular (ou velocidade de rotação), Ω , é constante, estamos interessados no caso em que a velocidade angular é modulada senoidalmente em várias frequências. Nestas circunstâncias, a velocidade de rotação é uma grandeza complexa que será representada por (TRIBOLLET; NEWMAN, 1983):

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

ou

$$\Omega = \bar{\Omega} + \tilde{\Omega} \exp(j \omega t) \quad (6)$$

onde $\bar{\Omega}$ é a velocidade de rotação no estado estacionário, $\tilde{\Omega} = \Delta\Omega$ é a amplitude de modulação e $\omega = 2\pi f$, sendo f é a frequência de modulação.

Se considerarmos que a amplitude da modulação imposta ao disco rotatório é pequena, então, todas as variáveis, associadas ao movimento do disco, oscilarão com a mesma frequência da modulação externa e as componentes da velocidade e da pressão podem ser escritas, em analogia com as Eqs. (5) e (6), como:

$$v_r = \bar{v}_r + \varepsilon \tilde{v}_r \exp(j \omega t) \quad (7)$$

$$v_\theta = \bar{v}_\theta + \varepsilon \tilde{v}_\theta \exp(j \omega t) \quad (8)$$

$$v_z = \bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z \exp(j \omega t) \quad (9)$$

$$p_z = \bar{p}_z + \varepsilon \tilde{p}_z \exp(j \omega t) \quad (10)$$

onde:

$$\varepsilon = \Delta\Omega / \bar{\Omega} = \tilde{\Omega} / \bar{\Omega} \quad (11)$$

Como consideramos somente baixas amplitudes de modulação, temos que:

$\Delta\Omega \ll \bar{\Omega}$ ou $\varepsilon \ll 1$.

Substituindo as Eqs.(7)-(10) nas equações de Navier-Stokes e da continuidade (Eqs.(1)-(4)), e desprezando os termos que envolvem potências maiores do que 1 em ε , tendo em vista as considerações acima, passamos a ter dois sistemas formados pelas equações:

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} - \frac{\bar{v}_\theta^2}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\bar{v}_r}{r} \right) + \frac{\partial^2 \bar{v}_r}{\partial z^2} \right\} \quad (12)$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r \bar{v}_\theta}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\bar{v}_\theta}{r} \right) + \frac{\partial^2 \bar{v}_\theta}{\partial z^2} \right\} \quad (13)$$

$$\bar{v}_r \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial z} + \nu \left\{ \frac{\partial^2 \bar{v}_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 \bar{v}_z}{\partial z^2} \right\} \quad (14)$$

$$\frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r}{r} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (15)$$

e

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_r + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_r}{\partial z} - 2 \frac{\bar{v}_\theta \tilde{v}_\theta}{r} = \\ = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial z^2} - \frac{\tilde{v}_r}{r^2} \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_\theta + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial z} + \frac{\bar{v}_r \tilde{v}_\theta + \tilde{v}_r \bar{v}_\theta}{r} = \\ = \nu \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{v}_\theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{v}_\theta}{\partial z^2} - \frac{\tilde{v}_\theta}{r^2} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} j\omega \tilde{v}_z + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = \\ = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial z} + \nu \left\{ \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial z^2} \right\} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} + \frac{\tilde{v}_r}{r} + \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} = 0 \quad (19)$$

onde, para os dois sistemas, ν é a viscosidade cinemática definida por $\nu = \mu / \rho$.

O primeiro sistema de equações (Eqs.(12)-(15)) é obtido a partir das Eqs.(1)-(4) para o estado estacionário, ou seja, considerando que as derivadas temporais são zero. Podemos dizer então que as Eqs.(12)-(15) descrevem o campo hidrodinâmico estacionário criado por um disco de raio infinito girando numa velocidade de rotação Ω constante num fluido com propriedades físico-químicas constantes. Quando $Z = 0$, $\bar{V}_r = 0$, $\bar{V}_\theta = r\bar{\Omega}$ e $\bar{V}_z = 0$. Quando $z \rightarrow \infty$, $\bar{V}_r = 0$, \bar{V}_θ e $\bar{V}_z = \text{constante}$.

De modo a integrar o sistema de equações definido por (12)-(15), Von Karman (1921) introduziu uma distância adimensional definida por,

$$\xi = \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu} \right)^{1/2} z \quad (20)$$

e exprimiu as componentes da velocidade e pressão em função de ξ , com a ajuda das funções adimensionais definidas pelas expressões,

$$\bar{v}_r = r\bar{\Omega}F(\xi) \quad (21)$$

$$\bar{v}_\theta = r\bar{\Omega}G(\xi) \quad (22)$$

$$\bar{v}_z = r\bar{\Omega}H(\xi) \quad (23)$$

$$\bar{p} = \rho\nu\bar{\Omega}P(\xi) \quad (24)$$

Através das Eqs.(21)-(24), utilizando (20), temos que o campo hidrodinâmico estacionário, definido pelas Eqs.(12)-(15), é dado por:

$$2F + H' = 0 \quad (25)$$

$$F^2 - G^2 + HF' - F'' = 0 \quad (26)$$

$$2FG + HG' - G'' = 0 \quad (27)$$

$$P' + HH' - H'' = 0 \quad (28)$$

Para a resolução do sistema de Eqs.(25)-(28) só é necessário considerar as três primeiras equações, pois a distribuição de pressão pode ser calculada diretamente a partir da integração da última equação. Podemos então considerar que a obtenção das componentes do vetor velocidade para campo hidrodinâmico estacionário consiste na resolução do sistema formado pelas Eqs. (25)-(27), com as seguintes condições de contorno

(a) em $\xi = 0$:

$$F(0) = H(0) = 0, \quad G(0) = 1 \quad (29)$$

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

$$F(\infty) = G(\infty) = 0, \quad H(\infty) = c \quad (30)$$

onde c é uma constante.

O segundo sistema de equações (Eqs.(16)-(19)) pode ser considerado como descrevendo o campo hidrodinâmico não estacionário, criado a partir da modulação senoidal com baixa amplitude da velocidade de rotação de um disco de raio infinito. Para a resolução deste sistema de equações, Tribollet e Newman (1983) consideraram, com base no trabalho de Sharma (1979) e em analogia com as Eqs.(21)-(24), que

$$\tilde{v}_r = r\overline{\Omega}\tilde{f}(\xi, \omega) \quad (31)$$

$$\tilde{v}_\theta = r\overline{\Omega}\tilde{g}(\xi, \omega) \quad (32)$$

$$\tilde{v}_z = (\overline{\Omega}v)^{1/2}\tilde{h}(\xi, \omega) \quad (33)$$

$$\tilde{p} = \rho v\overline{\Omega}\tilde{p}(\xi, \omega) \quad (34)$$

As funções adimensionais \tilde{f} , \tilde{g} , \tilde{h} e \tilde{p} são complexas e a substituição de (31)-(34) em (16)-(19) permite escrever que,

$$2\tilde{f} + \tilde{h}' = 0 \quad (35)$$

$$j\tilde{f}\rho + 2F\tilde{f} - 2G\tilde{g} + H\tilde{f}' + F'\tilde{h} = \tilde{f}'' \quad (36)$$

$$j\tilde{g}\rho + 2G\tilde{f} - 2F\tilde{g} + G'\tilde{h} + H\tilde{g}' = \tilde{g}'' \quad (37)$$

$$j\tilde{h}\rho + H'\tilde{h} + H\tilde{h}' + \tilde{p}' = \tilde{h}'' \quad (38)$$

onde as funções adimensionais \tilde{f} , \tilde{g} , \tilde{h} e \tilde{p} variam em função da distância adimensional x e da frequência adimensional ρ , definida por $\rho = \omega/\overline{\Omega}$

Do mesmo modo que para o caso estacionário, a obtenção das componentes da velocidade pode ser feita através da resolução do sistema formado pelas Eqs.(35)-(37). Levando em conta que as funções \tilde{f} , \tilde{g} e \tilde{h} são complexas e que, portanto, cada uma delas pode ser escrita como a soma de funções reais,

$$\tilde{f} = \tilde{f}_1 + j\tilde{f}_2 \quad (39)$$

$$\tilde{g} = \tilde{g}_1 + j\tilde{g}_2 \quad (40)$$

$$\tilde{h} = \tilde{h}_1 + j\tilde{h}_2 \quad (41)$$

temos que o problema do campo hidrodinâmico devido a modulação senoidal da velocidade de rotação de um disco de raio infinito é dado por um sistema de seis equações diferenciais ordinárias lineares acopladas dadas por:

$$2\tilde{f}_1 + \tilde{h}_1' = 0 \quad (42)$$

$$2\tilde{f}_2 + \tilde{h}_2 = 0 \quad (43)$$

$$-\tilde{f}_2\rho + 2F\tilde{f}_1 - 2G\tilde{g}_1 + H\tilde{f}_1' + F'\tilde{h}_1 = \tilde{f}_1'' \quad (44)$$

$$\tilde{f}_1\rho + 2F\tilde{f}_2 - 2G\tilde{g}_2 + H\tilde{f}_2' + F'\tilde{h}_2 = \tilde{f}_2'' \quad (45)$$

$$-\tilde{g}_2\rho + 2G\tilde{f}_1 - 2F\tilde{g}_1 + G'\tilde{h}_1 + H\tilde{g}_1' = \tilde{g}_1'' \quad (46)$$

$$\tilde{g}_1\rho + 2G\tilde{f}_2 - 2F\tilde{g}_2 + G'\tilde{h}_2 + H\tilde{g}_2' = \tilde{g}_2'' \quad (47)$$

onde as condições de contorno são dadas por:

(a) em $\xi = 0$:

$$\tilde{f}_1(0, \rho) = \tilde{f}_2(0, \rho) = \tilde{h}_1(0, \rho) = \tilde{h}_2(0, \rho) = \tilde{g}_2(0, \rho) = 0, \quad \tilde{g}_1(0, \rho) = 1 \quad (48)$$

(b) em $\xi = \infty$

$$\tilde{f}_1(\infty, \rho) = \tilde{f}_2(\infty, \rho) = \tilde{g}_1(\infty, \rho) = \tilde{g}_2(\infty, \rho) = \tilde{h}_1(\infty, \rho) = \tilde{h}_2(\infty, \rho) = 0 \quad (49)$$

1.1 Resolução do problema Hidrodinâmico Estacionario

A primeira tentativa de resolução do sistema estacionário de equações (Eqs. (25)-(27)), com condições de contorno definidas por (26) e (27), foi feita pelo próprio Von Karman (1921), de forma semi-analítica. Entretanto, a tentativa de Von Karman não foi bem-sucedida. Posteriormente, Cochran (1934), resolveu este problema supondo que as funções F , G e H podiam ser expandidas em séries. Para isso, ele considerou que nas vizinhanças da superfície do disco, quando $\xi \rightarrow 0$, as funções $F(\xi)$, $G(\xi)$ e $H(\xi)$ podem ser dadas como sendo séries de potências em x , ou seja,

$$F(\xi) = a_1\xi + a_2\xi^2 + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 + a_5\xi^5 + \dots \quad (50)$$

$$G(\xi) = 1 + b_1\xi + b_2\xi^2 + b_3\xi^3 + b_4\xi^4 + b_5\xi^5 + \dots \quad (51)$$

onde: a_i e b_i , para $i=1,2,3,\dots$, são constantes. No seio da solução ($\xi \rightarrow \infty$), Cochran (1934) exprimiu as funções $F(\xi)$, $G(\xi)$ e $H(\xi)$ como séries exponenciais em ξ ou seja,

$$F(\xi) = A_1e^{-c\xi} + A_2e^{-2c\xi} + A_3e^{-3c\xi} + \dots \quad (52)$$

$$G(\xi) = B_1e^{-c\xi} + B_2e^{-2c\xi} + B_3e^{-3c\xi} + \dots \quad (53)$$

onde: A_i e B_i , para $i = 1,2,3,\dots$, são constantes. A partir dessas séries, Cochran (1934) resolveu numericamente o sistema de equações estacionárias utilizando o método de Adams. Embora a solução encontrada não tenha a precisão que pode ser obtida atualmente, resolvendo-se numericamente com o auxílio de um computador o sistema estacionário, verifica-se que a metodologia imaginada por Cochran (1934) é muito interessante, quando estamos interessados nos fenômenos que se passam nas vizinhanças da superfície do disco, ou seja, quando $\xi \rightarrow 0$, que é exatamente o nosso interesse. Neste sentido, exprimimos as funções $F(\xi)$, $G(\xi)$ e $H(\xi)$ na forma de séries de potências em ξ , do mesmo modo que foi feito por Cochran nas Eqs. (50) e (51).

Considerando o sistema de equações estacionárias dado por:

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

quando $\xi \rightarrow 0$, teremos que:

$$2F(0) + H' = 0 \quad (54)$$

$$F(0)^2 - G(0)^2 + H(0)F'(0) = F''(0) \quad (55)$$

$$2F(0)G(0) + H(0)G'(0) = G''(0) \quad (56)$$

Aplicando as condições de contorno dadas por (29),

$$H'(0) = 0 \quad (57)$$

$$-1 = F''(0) \quad (58)$$

$$0 = G''(0) \quad (59)$$

Considerando 7 termos nas séries dadas por (50) e (51) e substituindo estas séries nas equações do sistema estacionário, obtemos:

$$F(\xi) = a\xi - \frac{1}{2}\xi^2 - \frac{b}{3}\xi^3 - \frac{b^2}{12}\xi^4 - \frac{a}{60}\xi^5 + \left(\frac{1}{360} - \frac{ab}{90}\right)\xi^6 + \frac{b(ab+4)}{1260}\xi^7 \quad (60)$$

$$G(\xi) = 1 + b\xi + \frac{a}{3}\xi^3 + \left(\frac{ab-1}{12}\right)\xi^4 - \frac{b}{15}\xi^5 - \left(\frac{a^2+2b^2}{90}\right)\xi^6 + \left(\frac{4a-4b^3-5a^2b}{1260}\right)\xi^7 \quad (61)$$

$$H(\xi) = -a\xi^2 + \frac{1}{3}\xi^3 + \frac{b}{6}\xi^4 + \frac{b^2}{30}\xi^5 + \frac{a}{180}\xi^6 - \frac{2}{7}\left(\frac{1}{360} - \frac{ab}{90}\right)\xi^7 \quad (62)$$

A função de $H(\xi)$ é obtida a partir da integração de $F(\xi)$.

As Eqs.(60)-(62) mostram que as séries envolvem apenas duas constantes, a e b , a serem determinadas. Entretanto, a partir das Eqs.(41) e (42) observa-se que

$$a = F'(0) \quad (63)$$

$$b = G'(0) \quad (64)$$

Logo, utilizando o método de Newman (1968) para a resolução numérica do sistema de equações estacionárias, determinamos os valores numéricos de $F'(0)$ e $G'(0)$,

$$F'(0) = 0,51023 \quad (65)$$

$$G'(0) = -0,61592 \quad (66)$$

A partir da Eq. (20), com base nas séries dadas por (60)-(62) e substituindo os valores de a e b , temos que as componentes da velocidade estacionária em função de z são dadas por

$$\begin{aligned} \bar{v}_r = & 0,51023r\bar{\Omega}^{3/2}v^{-1/2}z - 0,5r\bar{\Omega}^2v^{-1}z^2 + 0,30796r\bar{\Omega}^{5/2}v^{-3/2}z^3 - \\ & 0,03621r\bar{\Omega}^3v^{-2}z^4 - 0,00850r\bar{\Omega}^{7/2}v^{-5/2}z^5 + 0,00627r\bar{\Omega}^4v^{-3}z^6 - \\ & 0,00180r\bar{\Omega}^{9/2}v^{-7/2}z^7 \end{aligned} \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \bar{v}_\theta = & r\bar{\Omega} - 0,61592r\bar{\Omega}^{3/2}v^{-1/2}z + 0,17008r\bar{\Omega}^{5/2}v^{-3/2}z^3 - \\ & 0,10952r\bar{\Omega}^3v^{-2}z^4 + 0,05133r\bar{\Omega}^{7/2}v^{-5/2}z^5 - \\ & 0,01132r\bar{\Omega}^4v^{-3}z^6 + 0,00300r\bar{\Omega}^{9/2}v^{-7/2}z^7 \end{aligned} \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \bar{v}_z = & -0,51023\bar{\Omega}^{3/2}v^{-1/2}z^2 + \frac{1}{3}\bar{\Omega}^2v^{-1}z^3 - 0,10265\bar{\Omega}^{5/2}v^{-3/2}z^4 + \\ & 0,01265\bar{\Omega}^3v^{-2}z^5 + 0,00283\bar{\Omega}^{7/2}v^{-5/2}z^6 - 0,00179\bar{\Omega}^4v^{-3}z^7 \end{aligned} \quad (69)$$

1.2 Resolução do problema Hidrodinâmico não Estacionário

O problema hidrodinâmico não estacionário é definido pelas Eqs.(42)-(47):

$$\left\{ \begin{aligned} 2\tilde{f}_1 + \tilde{h}'_1 &= 0 \\ 2\tilde{f}_2 + \tilde{h}'_2 &= 0 \\ -\tilde{f}_2\rho + 2F\tilde{f}_1 - 2G\tilde{g}_1 + H\tilde{f}'_1 + F'\tilde{h}_1 &= \tilde{f}_1'' \\ \tilde{f}_1\rho + 2F\tilde{f}_2 - 2G\tilde{g}_2 + H\tilde{f}'_2 + F'\tilde{h}_2 &= \tilde{f}_2'' \\ -\tilde{g}_2\rho + 2G\tilde{f}_1 - 2F\tilde{g}_1 + G'\tilde{h}_1 + H\tilde{g}'_1 &= \tilde{g}_1'' \\ \tilde{g}_1\rho + 2G\tilde{f}_2 - 2F\tilde{g}_2 + G'\tilde{h}_2 + H\tilde{g}'_2 &= \tilde{g}_2'' \end{aligned} \right.$$

com as condições de contorno dadas por (48) e (49). Observando estas condições de contorno, verificamos que, do mesmo modo que no caso estacionário, as funções \tilde{f}_1 , \tilde{f}_2 , \tilde{g}_1 , \tilde{g}_2 , \tilde{h}_1 e \tilde{h}_2 podem ser expandidas em série de potências de ξ quando $\xi \rightarrow 0$. Substituindo essas expansões no sistema de equações não estacionárias, obtêm-se

$$\begin{aligned} \tilde{f}_1(\xi, \rho) = & N_1\xi - \xi^2 - \left(\frac{N_2\rho + 2M_1 + 2G'(0)}{6} \right) \xi^3 - \left(\frac{M_1G'(0)}{6} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{2M_2}{3} \rho - \frac{N_1}{6} \rho^2 - \frac{2N_1}{3} - \frac{2F'(0)}{3} \right) \xi^5 + \\ & \frac{1}{30} \left(\frac{\rho^2}{4} + \frac{M_2G'(0)}{2} \rho + \frac{11F'(0)N_2}{12} \rho + \frac{4F'(0)M_1}{3} + F'(0)G'(0) - \frac{N_1G'(0)}{3} - \frac{1}{3} \right) \xi^6 \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \tilde{f}_2(\xi, \rho) = & N_2\xi + \left(\frac{N_1\rho - 2M_1}{6} \right) \xi^3 - \left(\frac{\rho + M_2G'(0)}{6} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{N_2}{3} - G'(0)\rho - \frac{(N_2\rho + 2M_1 + 2G'(0))}{6} \rho - \frac{M_1\rho + 2N_2}{3} \right) \xi^5 - \\ & \frac{1}{30} \left(\frac{M_2G'(0)}{2} \rho + \frac{N_1F'(0)}{4} \rho + \frac{N_2G'(0)}{3} \right) \xi^6 \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_1(\xi, \rho) = & 1 + M_1\xi + \left(\frac{2N_1 + 2F'(0) - M_2\rho}{6} \right) \xi^3 + \left(N_1G'(0) + M_1F'(0) - 3 - \frac{\rho^2}{2} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{(2M_2 - N_1\rho)}{6} \rho - \frac{4M_1}{3} - \frac{4G'(0)}{3} - \frac{N_2\rho}{3} \right) \xi^5 + \\ & \frac{1}{30} \left(\frac{M_2F'(0)}{12} \rho - \frac{N_2G'(0)}{3} \rho - \frac{2N_1F'(0)}{3} - \frac{2M_1G'(0)}{3} - \frac{G'(0)^2}{3} - \frac{2F'(0)^2}{3} \right) \xi^6 \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_2(\xi, p) = & M_2 \xi + \frac{p}{2} \xi^2 + \left(\frac{M_1 p + 2N_2}{6} \right) \xi^3 + \left(\frac{M_2 F'(0) + N_2 G'(0)}{12} \right) \xi^4 + \\ & \frac{1}{20} \left(\frac{(2N_1 + 2G'(0) - M_2 p)}{6} p + \frac{N_1 p}{3} - 2M_2 \right) \xi^5 + \\ & \frac{1}{30} \left[\frac{N_1 G'(0) - M_1 F'(0)}{12} p - \frac{28 - p}{24} p - N_2 \left(\frac{2F'(0) - G'(0)}{2} \right) - \left(\frac{F'(0) - G'(0)}{3} \right) M_2 + \right. \\ & \left. \frac{M_1 G'(0) p - 1}{4} \right] \xi^6 \end{aligned} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_1(\xi, p) = & -N_1 \xi^2 + \frac{2}{3} \xi^3 + \left(\frac{N_2 p + 2M_1 + 2G'(0)}{12} \right) \xi^4 + \left(\frac{M_1 G'(0)}{15} \right) \xi^5 - \\ & \frac{1}{60} \left(\frac{2M_2 - N_1 p}{6} \right) p - \frac{2N_1 + 2F'(0) - M_2 p}{3} \xi^6 - \\ & \frac{1}{105} \left(\frac{p^2}{4} + \frac{M_2 G'(0)}{2} p + \frac{11F'(0)N_2}{12} p + \frac{4F'(0)M_1}{3} + F'(0)G'(0) - \frac{N_1 G'(0)}{3} + \frac{1}{3} \right) \xi^7 \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_2(\xi, p) = & -N_2 \xi^2 - \left(\frac{N_1 p - 2M_1}{12} \right) \xi^4 + \left(\frac{p + M_2 G'(0)}{15} \right) \xi^5 - \\ & \frac{1}{60} \left(\frac{N_2}{3} - G'(0) \right) p - \frac{(N_2 p + 2M_1 + 2G'(0))}{6} p - \frac{M_1 p + 2N_2}{3} \xi^6 + \\ & \frac{1}{105} \left(\frac{M_2 G'(0)}{2} p + \frac{N_1 F'(0)}{4} p + \frac{N_2 G'(0)}{3} \right) \xi^7 \end{aligned} \quad (75)$$

onde as constantes N_1 , N_2 , M_1 e M_2 têm seus valores determinados de modo análogo ao caso estacionário:

$$N_1 = \tilde{f}'_1(0, p) \quad (76)$$

$$N_2 = \tilde{f}'_2(0, p) \quad (77)$$

$$M_1 = \tilde{g}'_1(0, p) \quad (78)$$

$$M_2 = \tilde{g}'_2(0, p) \quad (79)$$

Através das séries dadas por (70)-(75) e das Eqs.(39)-(41), temos que:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\xi, p) = & \left[\tilde{f}'_1(0, p) \xi - \xi^2 + \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] + \\ & + j \left[\tilde{f}'_2(0, p) \xi + \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (80)$$

ou

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\xi, p) = & \tilde{f}'(0, p) \xi - \xi^2 + \\ & + \left\{ \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) + j \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \right\} \xi^3 + \dots \end{aligned} \quad (81)$$

ou

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\xi, p) = & \left[1 + \tilde{g}'_1(0, p) \xi + \left(\frac{1,02046 + 2\tilde{f}'_1(0, p) - \tilde{g}'_2(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] + \\ & + j \left[\tilde{g}'_2(0, p) \xi + \frac{p}{2} \xi^2 + \left(\frac{2\tilde{f}'_2(0, p) + \tilde{g}'_1(0, p)p}{6} \right) \xi^3 + \dots \right] \end{aligned} \quad (82)$$

$$\tilde{g}(\xi, p) = 1 + \tilde{g}'(0, p)\xi + \frac{p}{2}\xi^2 + \left\{ \left(\frac{1,02046 + 2\tilde{f}'_1(0, p) - \tilde{g}'_2(0, p)p}{6} \right) + j \left(\frac{2\tilde{f}'_2(0, p) + \tilde{g}'_1(0, p)p}{6} \right) \right\} \xi^3 + \dots \quad (83)$$

ou

$$\tilde{h}(\xi, p) = \left[-\tilde{f}'_1(0, p)\xi^2 + \frac{2}{3}\xi^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) \xi^4 + \dots \right] + j \left[-\tilde{f}'_2(0, p)\xi^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \xi^4 + \dots \right] \quad (84)$$

ou

$$\tilde{h}(\xi, p) = -\tilde{f}'(0, p)\xi^2 + \frac{2}{3}\xi^3 - \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{1,23184 - 2\tilde{g}'_1(0, p) + \tilde{f}'_2(0, p)p}{6} \right) + j \left(\frac{-2\tilde{g}'_2(0, p) + \tilde{f}'_1(0, p)p}{6} \right) \right\} \xi^4 + \dots \quad (85)$$

Através destas equações e da Eq. (20), podemos exprimir as componentes da velocidade não estacionária em função de z ,

$$\tilde{v}_r = \tilde{f}'(0, p)r\bar{\Omega}z - r\bar{\Omega}^2z^2 + \dots \quad (86)$$

$$\tilde{v}_\theta = r\bar{\Omega} + \tilde{g}'(0, p)r\bar{\Omega}z + \dots \quad (87)$$

$$\tilde{v}_z = -\tilde{f}'(0, p)z^2 + \frac{2(\bar{\Omega}v)^{1/2}}{3}z^3 + \dots \quad (88)$$

2 | TRANSPORTE DE MASSA NO ELETRODO DE DISCO ROTATÓRIO

No caso de soluções contendo um excesso de eletrólito suporte, de modo que o termo de migração é desprezado, o transporte de massa pode ser estudado pela equação de difusão convectiva:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c - v\nabla c \quad (89)$$

Conforme já vimos anteriormente, para o eletrodo de disco rotatório o sistema de coordenadas cilíndricas (r, θ, z) é o mais adequado. No caso do eletrodo de disco rotatório, se considerarmos que o diâmetro do disco é muito maior do que as camadas de difusão e hidrodinâmica, o transporte de massa entre o seio da solução e a superfície do disco ocorre segundo a direção z . Nestas circunstâncias, somente a componente z da velocidade é responsável pelo transporte de massa. Como v_z não é função nem de r nem de θ a Eq. (89) se reduz a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v_z \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (90)$$

Caso a velocidade de rotação do eletrodo seja modulada senoidalmente com uma amplitude suficientemente pequena, as variáveis do sistema também serão moduladas senoidalmente (TRIBOLLET;NEWMAN,1983). Nestas circunstâncias, podemos escrever que:

$$c = \bar{c} + \tilde{c} \exp(j\omega t) \quad (91)$$

e

$$v_z = \bar{v}_z + \varepsilon \tilde{v}_z \exp(j\omega t) \quad (92)$$

Substituindo estas expressões na Eq.(90), obtemos duas novas equações:

(a) *uma para o estado estacionário*

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} - \bar{v}_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = 0 \quad (93)$$

(b) *outra para o estado não estacionário*

$$j\omega \tilde{c} - D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial z^2} - \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} = -\tilde{v}_z \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (94)$$

3 | TRANSPORTE DE MASSA ESTACIONÁRIO E CÁLCULO DA CORRENTE LIMITE

Vamos começar analisando o problema do transporte de massa no estado estacionário. Para isso, substituímos a expressão de \bar{v}_z na forma de uma série de potências dada por (69) na Eq. (93). Temos então que:

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \left\{ \begin{array}{l} -0,51023 \frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}} z^2 + \frac{1}{3} \frac{\bar{\Omega}^2}{\nu} z^3 - 0,10265 \frac{\bar{\Omega}^{5/2}}{\nu^{3/2}} z^4 + \\ 0,01265 \frac{\bar{\Omega}^3}{\nu^2} z^5 + 0,00283 \frac{\bar{\Omega}^{7/2}}{\nu^{5/2}} z^6 - 0,00179 \frac{\bar{\Omega}^4}{\nu^3} z^7 \end{array} \right\} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \quad (95)$$

O fato de \bar{v}_z estar na forma de uma série de potências em z faz com que seja necessário sabermos quantos termos na expansão de \bar{v}_z precisam ser considerados, de modo que, a solução da equação tenha uma precisão satisfatória. Para podermos resolver este problema, definimos as novas variáveis:

$$a = 0,51023 \quad (96)$$

$$B = \left(\frac{3}{a^4} \right)^{1/3} \quad (97)$$

$$\xi = \frac{z}{\psi} \quad (98)$$

$$\psi = \left(\frac{\nu}{\Omega} \right)^{1/2} \left(\frac{3D}{a\nu} \right)^{1/3} \quad (99)$$

$$K = \frac{\omega \psi^2}{D} \quad (100)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (101)$$

A partir destas variáveis, a Eq.(95) assume a seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \xi^2} = \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} \quad (102)$$

Fazendo a separação de variáveis, temos que

$$d \left(\ln \frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} \right) = \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} d\xi \quad (103)$$

Integrando esta expressão,

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} = K_1 \exp \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} \quad (104)$$

onde K_1 é uma constante de integração. Integrando novamente,

$$\bar{c} = K_2 + K_1 \int_0^\xi \exp \left\{ \begin{array}{l} -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}} \xi^4 + \frac{0,43732}{Sc} \xi^5 + \\ \frac{0,17658}{Sc^{4/3}} \xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}} \xi^7 \end{array} \right\} d\xi \quad (105)$$

onde K_2 é uma constante de integração.

As constantes de integração K_1 e K_2 podem ser determinadas a partir das condições de contorno:

$$\xi = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{c} = \bar{c}(0) \quad (106)$$

$$\xi \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \bar{c} = c(\infty) \quad (107)$$

Obtemos então que:

$$K_2 = \bar{c}(0) \quad (108)$$

e

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\int_0^\infty \exp\left\{ \begin{aligned} & -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}}\xi^3 - \frac{1,9665}{Sc^{2/3}}\xi^4 + \frac{0,43732}{Sc}\xi^5 + \\ & \frac{0,17658}{Sc^{4/3}}\xi^6 - \frac{0,20159}{Sc^{5/3}}\xi^7 \end{aligned} \right\} d\xi} \quad (109)$$

Mas, para as soluções aquosas, Sc varia aproximadamente de 1000 a 2000. Logo podemos truncar a série em $Sc^{-2/3}$ e, portanto:

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\int_0^\infty \exp(-\xi^3) \cdot \exp\left\{ \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \right\} d\xi} \quad (110)$$

Expandindo a exponencial em série $\left(e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \right)$, temos que

$$\begin{aligned} \exp\left\{ \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \right\} &= 1 + \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 + \frac{B^2}{32Sc^{2/3}}\xi^8 + \\ &+ \frac{B^3}{384Sc}\xi^{12} + \dots - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 + \frac{1,9665^2}{50Sc^{4/3}}\xi^{10} - \frac{1,9665^3}{750Sc^2}\xi^{15} + \dots \end{aligned} \quad (111)$$

Truncando a série em $Sc^{-2/3}$, do mesmo modo que foi feito anteriormente,

$$\exp\left\{ \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \right\} = 1 + \frac{B}{4Sc^{1/3}}\xi^4 + \frac{B^2}{32Sc^{2/3}}\xi^8 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}}\xi^5 \quad (112)$$

Substituindo este resultado em (110),

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\int_0^\infty e^{-\xi^3} d\xi + \frac{B}{4Sc^{1/3}} \int_0^\infty \xi^4 e^{-\xi^3} d\xi + \frac{B^2}{32Sc^{2/3}} \int_0^\infty \xi^8 e^{-\xi^3} d\xi - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}} \int_0^\infty \xi^5 e^{-\xi^3} d\xi} \quad (113)$$

ou

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \quad (114)$$

Substituindo este resultado em (104),

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} = K_1 \exp \left\{ -\xi^3 + \frac{B}{4Sc^{1/3}} \xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}} \xi^5 \dots \right\} \quad (115)$$

truncando a série em $Sc^{-2/3}$, temos que

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma(4/3) \left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \cdot \exp \left\{ -\xi^3 + \frac{B}{4Sc^{1/3}} \xi^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3}} \xi^5 \right\} \quad (116)$$

ou, voltando para a variável z ,

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} = \frac{1}{\psi} \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma(4/3) \left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \cdot \exp \left\{ -\frac{z^3}{\psi^3} + \frac{B}{4Sc^{1/3} \psi^4} z^4 - \frac{1,9665}{5Sc^{2/3} \psi^5} z^5 \right\} \quad (117)$$

Mas, a partir da primeira lei de Fick, temos que

$$I = -nFD \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (118)$$

ou

$$I = -nFD \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \quad (119)$$

Lembrando que $\xi = \frac{z}{\psi}$ e $\psi = \left(\frac{\nu}{\Omega} \right)^{1/2} \left(\frac{3D}{0,51023\nu} \right)^{1/3}$ temos, de acordo com (117) que, no patamar de corrente, quando $\bar{c}(0) = 0$, a corrente será dada por:

$$\bar{i}_{lim} = \frac{0,62045 D^{2/3} c(\infty) \nu^{-1/6} \Omega^{1/2}}{\left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + 0,14514 Sc^{-2/3} \right)} \quad (120)$$

Esta expressão foi obtida pela primeira vez por Newman (NEWMAN,1973) e como podemos ver, se considerarmos que o número de Sc é infinito, a Eq. (120) se reduz a equação de Levich para a corrente limite

$$\bar{i}_{\text{lim}} = 0,62045 D^{2/3} c(\infty) \nu^{-1/6} \bar{\Omega}^{1/2} \quad (121)$$

Portanto, a comparação entre as Eqs. (120) e (121) mostra que a expressão correspondente a corrente limite, de acordo com a equação de Levich, leva em conta somente o primeiro termo da série dada pela Eq.(69), o que corresponde a aproximação de se considerar o número de Sc infinito.

Se considerarmos os dois primeiros termos na série da componente axial da velocidade dada pela Eq. (69) temos

$$\bar{i}_{\text{lim}} = \frac{0,62045 D^{2/3} c(\infty) \nu^{-1/6} \bar{\Omega}^{1/2}}{\left(1 + 0,2980 Sc^{-1/3}\right)} \quad (122)$$

Apartir da Eq. (118) podemos verificar qual é o erro cometido, para um determinado número de Sc , ao trabalharmos com o primeiro termo ou com os dois primeiros termos na expansão de \bar{v}_z em série de potências de z , supondo que o erro na Eq.(120) é desprezível.

4 | TRANSPORTE DE MASSA NÃO ESTACIONÁRIO E CÁLCULO DA IMPEDÂNCIA ELETRO-HIDRODINÂMICA

Fazendo para a Eq.(94), a mesma transformação de variáveis que foi feita para o problema do transporte de massa estacionário obtemos para o transporte de massa não estacionário, que

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \xi^2} + \left\{ -3\xi^2 + \frac{B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right\} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} - j K \tilde{c} = -\varepsilon \left\{ 3 \frac{\tilde{f}'(0, \rho)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right\} \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \quad (123)$$

É importante destacar que estamos escrevendo as séries representando as velocidades estacionária e não estacionária considerando somente os dois primeiros termos. Entretanto, os cálculos numéricos serão feitos estendendo-se as séries para potências maiores de z .

Se considerarmos que $\theta(\xi)$ é a solução da homogênea da Eq. (123) e integrando a equação acima, temos que (TRIBOLLET;NEWMAN,1983):

$$\begin{aligned} \tilde{c}_i &= K_2 \theta + K_1 \theta \int_0^\xi \frac{\exp(-\xi^3 + B\xi^4/4Sc^{1/3} + \dots)}{\theta^2} d\xi - \\ &- \frac{c_i(\infty) - \bar{c}_i(0)}{\Gamma(4/3)(1 + 0,298Sc^{-1/3})} \cdot \theta \cdot \varepsilon \cdot \int_0^\xi \frac{\exp(-\xi^3 + B\xi^4/4Sc^{1/3} + \dots)}{\theta^2} d\xi \\ &\left\{ \int_0^\xi \left(\frac{3\tilde{f}'(0,p)}{a} x^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} x^3 + \dots \right) \theta(x) dx \right\} d\xi \end{aligned} \quad (124)$$

onde $K_1 = K_3 \cdot K_4$ e K_2 são constantes de integração.

As constantes K_1 e K_2 podem ser determinadas a partir das condições de contorno:

$$z = 0, \xi = 0 \quad \Rightarrow \quad \bar{c}_i = c_{0,i}, \theta(0) = 1 \quad (125)$$

$$z \rightarrow \infty, \xi \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad \tilde{c}_i = 0, \theta(\infty) \rightarrow 0 \quad (126)$$

Temos então,

$$K_2 = \tilde{c}_{0,i} \quad (127)$$

e

$$K_1 = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma(4/3)(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + \dots)} \varepsilon \int_0^\infty \left(3 \frac{\tilde{f}'(0,p)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right) \theta d\xi \quad (128)$$

Levando em conta que

$$\left(\frac{d\bar{c}}{d\xi} \right)_{\xi=0} = \frac{c(\infty) - \bar{c}(0)}{\Gamma(4/3)(1 + 0,2980 Sc^{-1/3} + \dots)} \quad (129)$$

podemos escrever que K_1 será dado por

$$K_1 = \left(\frac{d\bar{c}}{d\xi} \right)_{\xi=0} \cdot \varepsilon \int_0^\infty \left(3 \frac{\tilde{f}'(0,p)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right) \theta d\xi \quad (130)$$

Considerando que os valores de K_1 e K_2 , dados por (127) e (130), e que

$$\left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} = K_2 \cdot \theta'(0) + K_1 \quad (131)$$

temos que

$$\left(\frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{\tilde{c}(0)}{\psi} \cdot \theta'(0) + \varepsilon \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right)_{z=0} W \quad (132)$$

onde:

$$W = \int_0^{\infty} \left(3 \frac{\tilde{f}'(0,p)}{a} \xi^2 - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 + \dots \right) \theta d\xi \quad (133)$$

Podemos então calcular a impedância eletro-hidrodinâmica uma vez que ela é dada por (LEITE,2016):

$$ZEHD(p) = \frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{I}_L}{\Omega} W \quad (134)$$

Como ZEHD é uma grandeza complexa,

$$ZEHD(p) = A e^{-j\phi} \quad (135)$$

onde A é a amplitude e ϕ é a diferença de fase.

Nas Figura 2 e 3, a seguir, temos o diagrama de amplitude e de diferença de fase contra a frequência adimensional p calculados utilizando 3 termos na Eq. (60) e, 1 e 7 termos na Eq. (88).

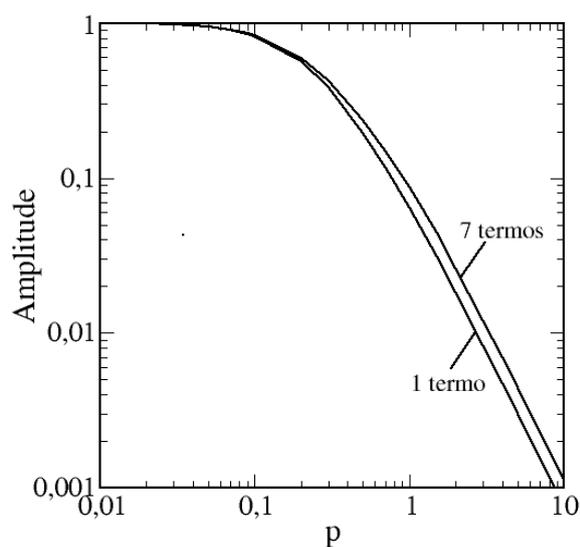


FIGURA 2: Amplitude ZEHD obtida com séries hidrodinâmicas e $Sc=2000$.

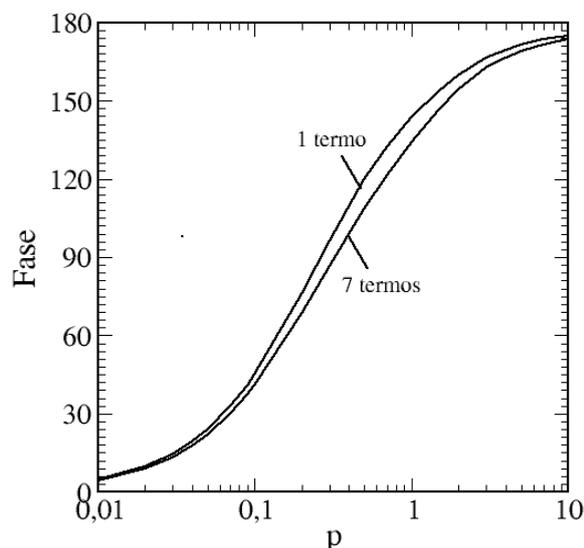


FIGURA 3: Fase da ZEHD obtida com séries hidrodinâmicas e $Sc=2000$.

Para o número de Schmidt (Sc) 2000, assim como para outros valores de Sc , observa-se uma diferença marcante entre os resultados da impedância EHD obtidos com 1 e 7 termos, sendo que a maior influência ocorre em valores intermediários da frequência adimensional p . Portanto, verifica-se que considerar uma quantidade maior de termos nas série hidrodinâmica não estacionária possibilita que, no cálculo da impedância EHD, possamos obter resultados mais precisos.

REFERÊNCIAS

- COCHRAN, W. G. **The flow due to a rotating disc**. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Volume 30, Issue 03, July 1934, pp 365 - 375.
- LEITE, N. A. **Influência de um gradiente de viscosidade na impedância eletro-hidrodinâmica**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2016.
- NEWMAN, J. **Electrochemical systems**. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
- NEWMAN, J. Numerical Solution of Coupled, Ordinary Differential Equations. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Volume 7, No. 3, pp. 514-517. 1968.
- SHARMA, V. P. **Flow and heat transfer due to small torsional oscillations of a disk about a constant mean**. Acta Mechanica, Volume 32, No. 1-3, pp. 19-34. 1979.
- TRIBOLLET B.; NEWMAN J. **The modulated flow at a rotating disk electrode**, Journal of The Electrochemical Society, v. 130, n. 10, pp. 2016–2026, out. 1983.
- VON KARMAN, T. **Über laminare und turbulente Reibung**. Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, Volume 1, No. 4, pp. 233-252, 1921.
- PONTES, J. R. M. **Fenômenos de Transferência com Aplicações às Ciências Físicas e à Engenharia**. Volume 1, SBM - Sociedade Brasileira de Matemática, 2016.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT: Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação lato sensu; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-36-9



9 788585 107369