

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Marcelo Correa Ribeiro

**DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA ATRAVÉS DE
MÁSCARAS POROSAS:
UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

Florianópolis

2013

Marcelo Correa Ribeiro

**DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA ATRAVÉS DE
MÁSCARAS POROSAS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Física para a obtenção
do Grau de Doutor em Física.
Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar
Tettamanzy D'Ajello.

Florianópolis

2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ribeiro, Marcelo Correa

Deposição Eletroquímica Através de Máscaras Porosas : Uma
Abordagem Teórica / Marcelo Correa Ribeiro ; orientador,
Paulo Cesar Tettmanzy D'Ajello - Florianópolis, SC, 2013.
130 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Eletrodeposição. 3. Difusão. 4. Meios
Porosos. I. D'Ajello, Paulo Cesar Tettmanzy. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Uma tese de doutorado não pode ser considerada uma obra de um único autor: ela é construída sob a influência e colaboração de um grande número de pessoas. Ainda que a responsabilidade pelos possíveis equívocos seja minha, uma vez que sou o redator deste texto e boa parte do que está escrito aqui seja fruto de minhas reflexões, há pessoas que colaboraram com sua elaboração, de tal forma, que preciso creditar parte do resultado a elas.

Inicialmente gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Cesar Tettamanzy D’Ajello, a quem devo quase tudo que sei sobre a minha profissão. E mesmo sendo provável que, nestes quase dez anos que nos conhecemos, eu o tenha decepcionado em algum momento, o que me ensinou, todavia, sobre ética profissional, sobre responsabilidade e atitude frente aos desafios foi essencial para a conclusão deste trabalho. Agradeço por toda a confiança que depositou em meu trabalho e espero, sinceramente, que possa se orgulhar dele.

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego, a quem, como coordenador do Programa de Pós Graduação em Física, quero agradecer pela compreensão, e consentimento, no momento em que eu precisei de mais tempo para me dedicar à tese. Admiração e profundo respeito profissional resumem parte de minha estima. Estendo, também, o agradecimento ao Programa de Pós-Graduação e à sua Secretaria, sob responsabilidade do Antonio Marcos Machado.

A todos professores do Departamento de Física da UFSC, os quais tive a felicidade de conhecer durante o período de graduação e pós graduação, pela oportunidade única de compartilhar de seu vasto conhecimento. À Prof^a Maria Luisa Sartorelli, quem forneceu os resultados experimentais que motivaram a origem deste trabalho. Ao Prof. Genaldo Nunes que contribuiu para a melhor compreensão dos métodos numéricos envolvidos em parte desta tese.

A construção de um projeto de doutorado é uma grande responsabilidade executada em um prazo limitado. O que torna este labor mais possível são as inestimáveis amizades construídas no meio acadêmico. Agradeço aos colegas do Laboratório de Mecânica Estatística que proporcionaram um excelente ambiente de trabalho. Em

especial, gostaria de agradecer a todos os amigos que estiveram mais próximos nesta fase de minha vida.

Por fim, mas não menos importante, aos meus pais. Foi a voz deles que me motivou a chegar até aqui. A exigência de que eu fosse, de alguma forma, "doutor" no que fazia me fez permanecer focado e resoluto na busca do produto final. Não medi esforços para me formar no nível que meus pais desejaram. Por isso, e pela presença sempre afetuosa, agradeço e dedico a eles este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um modelo teórico que descreve o comportamento dos transientes de corrente observados durante a eletrodeposição de metais sobre um eletrodo que mantém sobre si um arranjo de esferas monodispersas, de tal maneira que a estrutura depositada assume a forma de um arranjo de opalas invertidas, pois preenche os espaços entre as esferas. Para descrever teoricamente essas correntes tomamos como unidade básica um vaso cilíndrico de superfície corrugada, cujo raio muda periodicamente de acordo com z , a coordenada, ou eixo, vertical do vaso corrugado. De acordo como o modelo, a rede porosa é formada pela replicação dessas unidades, dispostas lado a lado em contato íntimo e imersas em uma solução eletrolítica. Para mimetizarmos as reentrâncias que conectam os poros de distintas unidades, concebemos que a superfície lateral desses cilindros permite o fluxo seletivo de espécies. Este fluxo de ingresso ou egresso obedece uma dinâmica de comportamento aleatório acrescida de modulação na intensidade que acompanha a forma da superfície corrugada. A corrente resultante obedece a uma dinâmica complexa que é regulada pela competição entre a cinética de difusão, a cinética química, a reatividade dos íons sobre o eletrodo e intensidade e forma do fluxo lateral que relaciona as unidades estruturais. Os dados teóricos são comparados com os transientes de corrente obtidos em experimentos de litografia de nanoesferas.

Palavras-chave: Meios porosos. Difusão-reação. Transientes de corrente. Litografia de nanoesferas

ABSTRACT

We present a theoretical model that describes the behavior of current transients observed during electrodeposition of metal on an electrode that maintains itself on an array of beads monodisperse, so that the deposited structure takes the form of an array of inverted opals, it fills the spaces between the spheres. To describe these currents we take as a basic unit a cylindrical vessel with corrugated surface, whose radius changes periodically according to z , the vertical axis of the corrugated vessel. According to the model, the porous array is formed by replication of these units, arranged side by side in close contact and immersed in an electrolyte solution. To mimic the hollow that connect the pores of different units, we conceive that the lateral surface of these cylinders allows for a selective flow of species. The inward or outward flux obeys a random prescription with its intensity is modulated according the oscillation of the corrugated surface. The resulting current obeys a dynamics which is regulated by the competition between diffusion kinetics and the chemical kinetics, the reactivity of ions on the electrode and also by the intensity and shape of the lateral flux among the structural units. The theoretical data are compared with current transients obtained in nanosphere lithography experiments.

Keywords: Porous medium. Diffusion-reaction. Current transients. Nanosphere lithography.

SUMÁRIO

Introdução	11
1 ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIOS POROSOS NANOMÉTRICOS	15
1.1 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA	15
1.1.1 Transporte de íons na Solução	18
1.2 CRESCIMENTO DE REDES POROSAS	20
1.2.1 Transientes de Corrente	21
1.3 DIFUSÃO EM SISTEMAS POROSOS	23
1.4 A CAVIDADE CILÍNDRICA	26
2 MODELO	29
2.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	29
2.2 O MÉTODO DE VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS	33
2.3 ANÁLISE DA SOLUÇÃO	40
2.4 CORRENTE ELÉTRICA	42
2.5 ANÁLISE DA CORRENTE ELÉTRICA	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1 DIFUSÃO EM UMA CAVIDADE CILÍNDRICA IMPERMEÁVEL 50	
3.1.1 Efeito da variação do coeficiente de difusão	53
3.1.2 Efeito da variação da constante de reação química .	54
3.1.3 Dimensões da Cavidade	55
3.2 CAVIDADE CILÍNDRICA COM PAREDES PERMEÁVEIS	58
3.2.1 $\alpha > 0$; partículas fluem para o meio externo	62
3.2.2 $\alpha < 0$; Partículas são adicionadas à Cavidade	64
3.2.3 O parâmetro ν e o fluxo lateral transiente	65
3.3 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS	66
4 FLUTUAÇÕES ALEATÓRIAS E O EFEITO DA GEOMETRIA NO SISTEMA POROSO	71
4.1 EFEITO DO CRESCIMENTO DOS DEPÓSITOS	74
4.2 FLUTUAÇÕES ALEATÓRIAS	77
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	83
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICE A – Método de Elementos Finitos	95
APÊNDICE B – Procedimentos Numéricos	107

INTRODUÇÃO

Difusão é um mecanismo de transporte de matéria comumente encontrado na natureza sendo responsável por regular uma série de fenômenos físicos que depende de distribuição de matéria, e que podem ser observados em diversos fenômenos tratados pela ciência.

O interesse pela investigação deste mecanismo teve início no século XVIII com as observações feitas pelo biólogo Robert Brown após notar que grãos de pólen se movem incessantemente quando estão dispostos sobre a superfície de uma lâmina de água (PHILIBERT, 2006). Este fenômeno é chamado de Movimento Browniano e foi matematicamente descrito por Albert Einstein em um artigo de 1905 (EINSTEIN, 1905).

Embora já se tivesse verificado que a distribuição de matéria e calor obedece as leis derivadas por Fick (FICK, 1855), foi Einstein quem formulou a equação da difusão para as partículas Brownianas a partir do exame das colisões moleculares, entre partículas do fluido e os grãos de pólen. A partir dessa premissa mostrou que o coeficiente de difusão está relacionado com o deslocamento quadrático médio dos grão de pólen e determinados por quantidades físicas mensuráveis, tal como a temperatura, o raio das partículas e a viscosidade do meio (EINSTEIN, 1956).

Desde então passaram-se três séculos e o tema continua a receber atenção de pesquisadores de diversas áreas do conhecimento pois a difusão encontra-se associada a outros processos e cinéticas que definem a complexidade. Em parte o interesse decorre da grande quantidade de aplicações que envolvem processos controlados por difusão, entretanto o grande estímulo deriva da possibilidade de se realizar experimentos, com alto grau de reprodutibilidade, que facilitam a formulação de modelos teóricos capazes de descrever o processo global. Além disso, o recente desenvolvimento tecnológico tem permitido a utilização de processos controlados por difusão desenhados para aplicações biomédicas, como a administração de medicamentos (YANG et al., 2010) ou o uso de membranas porosas para a separação de moléculas (JACKSON; HILLMYER, 2010). O avanço da tecnologia e o desenvolvimento de novos e sofisticados métodos experimentais também permitiu a produção de dispositivos formados por diferentes tipos de materiais e utilizados para gerar estruturas organizadas de grande complexidade onde a difusão também se manifesta, associada a outros processos. Em par-

ticular os processos de miniaturização de dispositivos eletrônicos envolvem tratamentos de dinâmicas interfaciais dependentes do tempo, onde muitos fenômenos físicos e químicos competem para a evolução de reações específicas. Um desses sistemas vem sendo analisado de forma teórica e experimental por pesquisadores do Departamento de Física da UFSC (SPADA et al., 2008). Nos referimos a processos de eletrodeposição química de metais sobre superfícies semicondutoras (silício tipo n), que objetiva produzir filmes finos com propriedades específicas em atenção aos interesse das mais diversas aplicações (desde sensores biológicos (WANG, 2005), redes de pontos quânticos (GARCÍA et al., 2006; VANMAEKELBERGH; LILJEROTH, 2005), sistemas de sofisticadas estruturas nanométricos (YANG, 2000; KIZIROGLOU et al., 2006), até multicamadas magnéticas (WEEKES et al., 2007)). Em todos esses processo utiliza-se análise de voltamogramas e de transientes de corrente, que são curvas características obtidas durante a deposição de partículas sobre a superfície de eletrodos que se encontram mergulhados em solução eletrolítica e fornecem uma forma de inspeção ao comportamento físico-químico do sistema. O exame dessas curvas associa-se a técnicas muito desenvolvidas, do ponto de vista experimental com justificativas claramente estabelecidas pelos experimentadores, mas pobremente desenvolvidas em modelos teóricos.

Nesta tese nos dedicamos à análise de um problema relacionado a eletrodeposição de partículas que devem atravessar um sistema poroso (SUMIDA et al., 2000; LEE et al., 2002; JIANG et al., 1999; BARTLETT; BIRKIN; GHANEM, 2000; BARTLETT et al., 2001), em continuação construímos um modelo teórico para descrever o comportamento da corrente elétrica associada a reação de redução de íons depositados sobre a superfície do eletrodo. A pretensão de descrever esse tipo de sistema encontra motivação nos trabalho que estão sendo produzidos pelo LabSiN, do Departamento de Física da UFSC, onde se está realizando eletrodeposição através de redes porosas ordenadas, de Cobalto e NiFe via, litografia de nanoesferas. Esse tipo de deposição é particularmente interessante do ponto de vista teórico por envolver, não somente um processo de reação heterogênea controlada, mas também e sobretudo, um processo de migração difusiva em meios porosos controlados.

Evidentemente as dificuldades técnicas, desde um ponto de vista teórico, são muito grandes e deveremos trabalhar com uma geometria que, não sendo exatamente aquelas projetadas no LabSiN, possam de alguma maneira simples estar mimetizando-as. Desde um ponto de vista teórico o problema resume-se, no estudo da solução de uma equação diferencial parcial, submetida a condições de contorno depen-

dentos do tempo. Acompanhando este esforço desenvolvemos um tratamento computacional para a solução da mesma equação, de forma a podermos gerar uma representação gráfica de sua solução. Assim, não só analisaremos a consistência dos dois procedimentos mas também exploraremos diferentes tipos de meios ou obstáculos que afetam o transporte de matéria próximo ao eletrodo.

O texto está organizado da seguinte forma: No capítulo 1 apresentamos uma visão geral do sistema físico que vamos tratar, ao passo em que apresentamos, em forma esquemática, as características básicas de alguns resultados experimentais. O segundo capítulo é destinado à apresentação do modelo matemático que desenvolvemos para descrever a deposição sobre um eletrodo modificado. No capítulo 3 discutimos as conseqüências do modelo examinando a solução obtida via método de variação dos parâmetros. No capítulo 4 analisamos a solução analítica do modelo quando inserimos uma dinâmica estocástica para o parâmetro que define o fluxo de matéria através da superfície lateral da cavidade (unidade elementar de tratamento teórico). As conclusões e perspectivas de trabalhos futuros são apresentadas no capítulo 5.

1 ELETRODEPOSIÇÃO EM MEIOS POROSOS NANOMÉTRICOS

O objetivo deste trabalho é descrever o comportamento da corrente elétrica, registrada durante a deposição eletroquímica de metais sobre um substrato semiconductor em contato com máscaras coloidais.

1.1 DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é o campo da ciência que se destina ao estudo dos processos de transferência de carga elétrica através de interfaces que separam duas ou mais fases distintas. Em um sistema eletroquímico, as fases estão dispostas em um arranjo chamado célula eletroquímica, que é formada em sua configuração padrão por três eletrodos imersos em uma célula eletrolítica, veja figura (1). Estes eletrodos estão conectados a uma fonte que é responsável por controlar o potencial elétrico a eles aplicado.

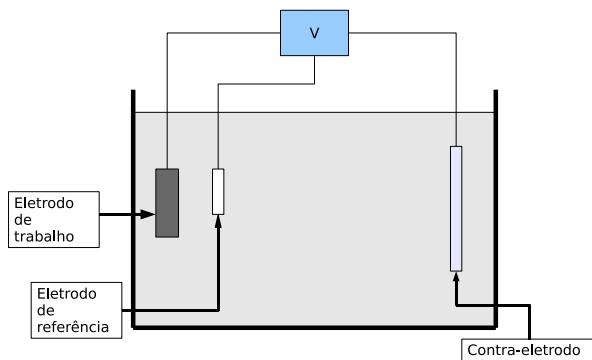


Figura 1: Célula eletroquímica.

Na célula eletroquímica chamamos de *eletrólito* a região onde a carga é transportada através de movimentos iônicos. O eletrólito, é em geral formado por uma solução líquida constituída por um grande número de íons, de diferentes espécies, em solução. Pode ainda ser formada por condutores iônicos sólidos (BARD; FAULKNER, 1980). Ou-

tro componente essencial na célula eletroquímica é o *eletrodo*, onde a carga é transportada através de movimentos eletrônicos em átomos de um sistema sólido. Os eletrodos podem ser metais, ou semicondutores. Na figura (1) verificamos a disposição de três eletrodos. O *eletrodo de trabalho*, onde acontecem as reações químicas de interesse, é composto pelo substrato sobre o qual desejamos depositar um particular elemento químico. Para que exista uma corrente elétrica fluindo no circuito é necessário a presença do *contra eletrodo*, já que é necessário que se tenha um circuito fechado, que inclui o eletrodo de trabalho e a fonte controladora. Existe um terceiro eletrodo que compõem a célula eletrolítica, o *eletrodo de referência*, projetado de forma a que não ocorra reação química sobre sua superfície. Dessa forma este eletrodo funciona como um componente qualificado para determinar a diferença de potencial existente entre o eletrodo de trabalho e a solução nas proximidades do mesmo.

Durante o experimento a constituição e as propriedades do eletrodo de referência permanecem constante, pois este não é reativo, o que garante que seu potencial se mantenha fixo. Assim qualquer mudança de potencial elétrico observado na célula eletrolítica é atribuída ao eletrodo de trabalho. Através do controle do potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho podemos controlar a energia dos elétrons. Dessa forma, aumentando a magnitude do potencial elétrico aplicado sobre o eletrodo, chegaremos a uma situação em que os elétrons atingirão níveis de energia altos o suficiente para que possam ocupar orbitais livres em espécies iônicas que constituem o eletrólito. Considerando o caso onde o eletrodo de trabalho é o cátodo, isto é, o eletrodo mais negativamente carregado, em relação a solução eletrolítica, o fluxo de elétrons é dirigido no sentido eletrodo para solução. Isto caracteriza uma redução de íons, ou seja, elétrons são transferidos aos íons em solução e estes neutralizados, de forma que os elementos em suas forma químicas naturais possam ser assegurados no eletrodo. É importante mencionar que a escolha ou regulagem da diferença de potencial permite escolher a espécie iônica, dentre as muitas disponíveis, que desejamos reduzir, uma vez que estamos regulando a energia necessária para uma particular reação de transferência.

Em deposições heterogêneas o crescimento do depósito sobre o eletrodo, ou seja a formação de uma nova fase, se dá a partir de núcleos localizados em uma região específica do espaço, por isso heterogênea. A medida que o tempo passa o número de núcleos aumenta, além disso, com a adesão de matéria o volume dos núcleos cresce e assim a área eletroativa aumenta à medida em que crescem os núcleos de depósito

(AVRAMI, 1939, 1940). Isto favorece a reação química, no entanto o crescimento da área de reação é limitado, pois a medida em que os hemisférios de depósito, associado aos diferentes núcleos, se sobrepõem recupera-se uma superfície homogênea plana, ou seja, seu crescimento, tornando-se constante.

Inicialmente o sistema líquido é homogêneo, neutro e se encontra em equilíbrio. A simetria do sistema é quebrada quando o potencial elétrico é ativado. Esse potencial fornece a energia necessária para que os elétrons existentes no eletrodo cruzem a interface e ocupem os orbitais livres dos íons que se encontram junto a ela. A espécie iônica escolhida para reação se distribui em uma região mais próxima da superfície do eletrodo, i.e., no *plano externo de Helmholtz*, como podemos ver no esquema mostrado na figura 2. Os íons que sofrem reação juntamente com os demais dessa espécie, se mantêm distribuídos em uma região que chamamos *camada de difusão* cujos limites estão compreendidos entre o plano externo de Helmholtz e uma distância característica no interior da solução que define a camada de difusão, região onde os íons são transportados em direção à interface onde reagem e são depositados. A redução ocorre com íons que estão juntos à interface, em um processo extremamente rápido quando comparado à cinética de difusão, que implica no crescimento de depósitos regulado pela oferta de íons no plano externo de Helmholtz. Assim, para descrever a deposição de matéria sobre os núcleos de crescimento devemos nos concentrar especialmente na descrição do transporte de massa até o plano externo de Helmholtz.

À medida que os íons distribuídos sobre o plano externo de Helmholtz vão sendo consumidos pela reação química, outros íons precisam ser trazidos do interior da solução até a interface, de modo a alimentar a reação que se processa junto à superfície do eletrodo. Para isso, os íons devem ser transportados ao longo da região que chamamos de *camada de difusão*, conforme mostramos na figura (2). O processo reativo é em geral, muito mais rápido do que o transporte de íons ao longo da camada de difusão, dessa forma, o sistema é regulado por difusão. Portanto a magnitude da corrente elétrica é gerenciada pelo processo difusivo e é proporcional à quantidade de íons que chega ao plano externo de Helmholtz por unidade de tempo por unidade de área.

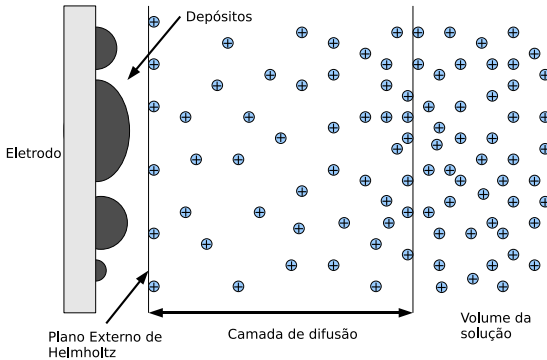


Figura 2: Representação esquemática da região próxima ao eletrodo. Podemos identificar três regiões distintas, a superfície do eletrodo onde se fixam os depósitos, a camada de difusão região onde se dá o transporte de íons e o volume da solução que funciona como reservatório de íons.

1.1.1 Transporte de íons na Solução

Em geral, nas reações que ocorrem sobre o eletrodo há um consumo de uma das espécies iônicas que se encontram dissolvidas na solução. Dessa forma, o fluxo de íons se desenvolve no sentido de homogeneizar a concentração ocasionada pela quebra de homogeneidade na solução devido à supressão de uma particular espécie junto ao eletrodo. Se este fluxo por algum motivo não ocorrer o sistema deixará de funcionar, visto que a quantidade de íons disponíveis para a reação se esgotará (junto à superfície), levando o sistema a assumir um estado estático, já que para haver transferência de cargas o íon deve estar junto ao eletrodo. Dessa forma o transporte de carga, através de movimentos iônicos no interior da solução é fundamental para a continuidade do processo de reação química e somente assim teremos o crescimento dos depósitos metálicos sobre a superfície eletroativa.

O fluxo de íons pode se originar devido a três motivos básicos. Se existir uma diferença de potencial elétrico entre diferentes pontos do eletrólito, então o campo elétrico existente determina um fluxo de cargas na solução, um processo que definimos como *condução*. Se existir um gradiente de pressão, ou densidade, ou ainda temperatura em

diferentes partes do eletrólito, então o meio líquido se move como um todo ou de forma parcial, mas em regiões de magnitude comparável a uma escala de comprimento característico do sistema, e assim acaba por transportar íons que estejam dissolvidos na solução. Este fenômeno é chamado escoamento hidrodinâmico ou *convecção*. Caso exista uma diferença na concentração de íons em diferentes regiões do eletrólito, desta diferença resulta um gradiente de concentração que induz um fluxo de massa, este fenômeno é conhecido por *difusão*.

O fluxo de matéria em sua forma mais geral pode ser escrito como

$$\mathbf{J} = -D\nabla c(\mathbf{r}, t) - \frac{\bar{z}F}{RT}D c(\mathbf{r}, t)\nabla\phi + c(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}. \quad (1.1)$$

As três dinâmicas de transporte estão explicitadas no lado direito da equação, enquanto \mathbf{J} é resultado do fluxo de íons. Na equação (1.1) D é o coeficiente de difusão, \bar{z} é o número de carga, F é a constante de Faraday, T a temperatura, ϕ o potencial elétrico e \mathbf{v} a velocidade de escoamento do fluido. O primeiro termo no lado direito da equação (1.1) se refere a difusão ocasionada por um gradiente de concentração. A migração devido a um gradiente de potencial elétrico está representada no segundo termo, enquanto o terceiro termo representa o transporte de íons devido ao movimento convectivo.

O gradiente de potencial elétrico é significativo em uma região conhecida como *dupla camada de Helmholtz* (BARD; FAULKNER, 1980; FISHER, ; CROW, 1994). Entretanto, esta é uma região de pequenas dimensões, comparada com a espessura da camada de difusão, onde ocorre o transporte de íons. Em geral, a solução eletroquímica é preparada com um *eletrólito de suporte*, que não afeta as reações químicas mas aumenta a condutividade da solução e, dessa forma, minimiza o efeito do gradiente de potencial elétrico tornando este termo muitas ordens de grandeza menor que aquele associado ao gradiente de concentração. Portanto, o termo de origem elétrica pode ser negligenciado.

O termo convectivo, por sua vez, possui relevância somente quando os íons são transportados pelo movimento da solução como um todo. Quando o fluido se encontra em repouso, sem estar sob a ação de um agente externo, podemos admitir que a velocidade de deslocamento em direção ao eletrodo seja nula. Dessa forma eliminamos a contribuição convectiva para o fluxo de massa, e a equação que governa o transporte de matéria na solução possui um único termo devido a difusão

$$\mathbf{J} = -D\nabla c. \quad (1.2)$$

Invocando a relação de conservação de massa, podemos escrever que a variação temporal de massa em um determinado ponto do espaço ocorre somente como resultado de um fluxo de matéria nesse ponto

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}. \quad (1.3)$$

Combinando as duas últimas equações temos

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D\nabla^2 c. \quad (1.4)$$

A equação (1.4) fornece o balanço de massa devido a um gradiente de concentração em fluido incompressível, isotrópico, sem fontes ou sumidouros no seu interior. Esta equação define o transporte de matéria em todo fluido, qualquer que seja a geometria apresentada.

1.2 CRESCIMENTO DE REDES POROSAS

O arranjo experimental que nos propomos a descrever corresponde a um sistema poroso periódico gerado pela deposição eletroquímica sobre um substrato eletroativo coberto por um arranjo de esferas coloidais submicrométricas organizadas em uma estrutura (fcc) (NEWTON et al., 2004; SPADA et al., 2008; SAPOLETOVA et al., 2010) que chamamos máscara coloidal. As soluções coloidais monodispersas mais comuns são de poliestireno (PS) ou sílica (SiO_2) e são produzidas seguindo rigorosas rotas de síntese química (STÖBER; FINK; BOHN, 1968; KRIEGER; O'NEILL, 1968; MCLACHLAN et al., 2004), capazes de fornecer uma flutuação no diâmetro das esferas inferior a 1%. As esferas sobre o substrato se auto-organizam sob a ação de forças capilares, formando estruturas hexagonais ou cúbicas com certa periodicidade. A figura (3) traz uma imagem de microscópio eletrônico onde pode se ver um conjunto de esferas com 300nm de diâmetro dispostas em estrutura hexagonal sobre um substrato.

O substrato é então imerso em uma solução eletrolítica, de forma que a solução preencha o espaço intersticial, e por meio da aplicação de um potencial elétrico se desencadeia a eletrodeposição sobre o eletrodo modificado. A geometria imposta pela estrutura de empacotamento das esferas, juntamente com o mecanismo de reação heterogênea, induz a formação dos depósitos metálicos, que crescem sobre a superfície de um substrato eletroativo. O crescimento dos depósitos metálicos ocorre na direção perpendicular a superfície do eletrodo, e diferentemente do

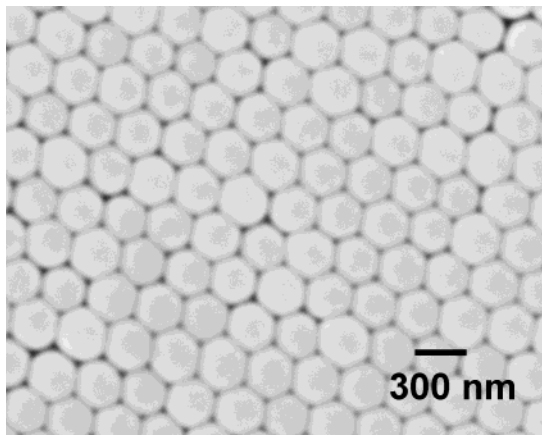


Figura 3: Disposição de esferas PS sobre um substrato. Extraído de (NEWTON et al., 2004).

crescimento de um filme compacto, o crescimento ocorre preenchendo os interstícios, isto é, ocupando o volume vazio entre as esferas que compõem o arranjo. A figura (4) mostra um filme poroso obtido por meio da deposição de Cobalto sobre um substrato de silício. Os poros foram produzidos por um arranjo de esferas PS de diâmetro da ordem de 600nm

1.2.1 Transientes de Corrente

Em deposições heterogêneas o crescimento do depósito se dá a partir de núcleos (SCHARIFKER; HILLS, 1983), que crescem em forma de grãos. Ao longo do processo de deposição os grãos crescem induzindo o aumento da área eletroativa e afetando a cinética de reação. Simultaneamente a reação química é alimentada pelos íons que são trazidos a interface reativa por algum mecanismo de transporte, em geral a difusão. A competição entre a dinâmica de difusão e a cinética de reação produz um comportamento característico para as curvas de corrente contra tempo. Este comportamento é caracterizado por um pico de corrente nos instantes iniciais, seguido de uma diminuição gradual até que o sistema atinja seu estado estacionário onde a corrente é mantida constante. Este comportamento pode ser observado na figura (5) na

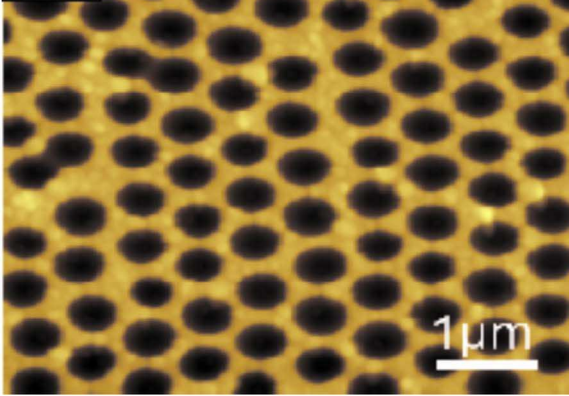


Figura 4: Rede porosa de Cobalto, conforme referência (SPADA et al., 2008).

curva pontilhada, correspondente a deposição de um filme compacto, onde a deposição ocorreu em ambiente livre de esferas.

A deposição sobre um eletrodo modificado, contudo, produz um efeito ligeiramente diferente do observado no caso da deposição livre. Podemos observar na figura (5) a presença de um ponto onde a corrente é mínima e que se manifesta antes desta atingir seu estado estacionário. Observa-se também que a localização do ponto de mínimo é alterada quando preparamos máscaras coloidais de tamanhos diferentes.

Contudo, obter transientes de corrente com reprodutibilidade é uma tarefa bem mais complexa quando considera-se o crescimento de filmes com estruturas porosas. Para obter estes registros é necessário preparar amostras com cristais coloidais de espessura homogênea (SPADA et al., 2008). A figura (5) mostra transientes de corrente experimentais que foram obtidos durante a eletrodeposição de Cobalto através de máscaras coloidais de poliestireno (PS), o diâmetro das esferas PS são indicados na figura e correspondem em nossa descrição a $2R$.

Outra característica marcante verificada na figura (5) é a convergência, em magnitude, dos platôs de correntes, independente das dimensões das esferas dispostas sobre o substrato. Na figura (5) é possível visualizar que os platôs de correntes coincidem para máscaras de 165nm e 600nm. As magnitudes de corrente nos platôs coincidem inclusive com os valores registrados para um filme compacto, obtido a partir da deposição direta sobre o substrato, com área equivalente ao

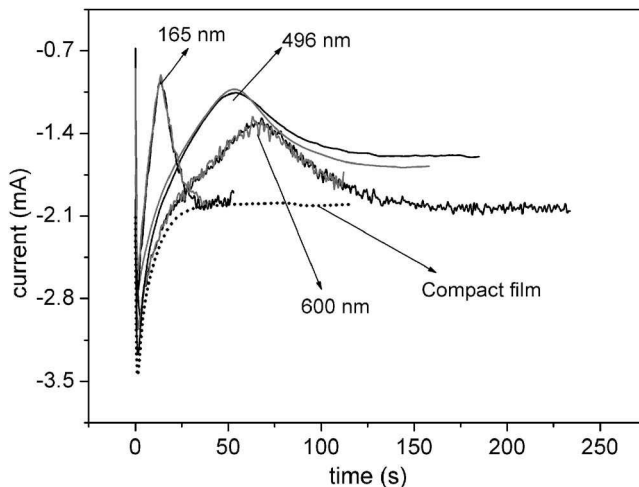


Figura 5: Transientes de corrente experimentais que foram obtidos durante a eletrodeposição de Cobalto através de máscaras coloidais de poliestireno (PS) formado por uma monocamada de esferas. O diâmetro das esferas PS são indicados. Extraído de (SPADA et al., 2008).

nanoestruturado. Os transientes de corrente mostrados na figura (5) foram obtidos através da deposição por uma única camada de esferas monodispersas.

A reprodutibilidade observada em máscaras de espessura homogênea é o que possibilita a descrição teórica de tal sistema. Do ponto de vista teórico essa classe de sistema (com um, dois, três ou n camadas), é um protótipo de meio poroso, onde partículas, diluídas em um meio em repouso, difundem em direção a superfície reativa.

1.3 DIFUSÃO EM SISTEMAS POROSOS

A descrição teórica da corrente que flui em um sistema eletroquímico como o descrito no parágrafo anterior é possível graças a reprodutibilidade alcançada nesses processos, embora tenha-se que tomar cuidado para garantir igualdade de condições e sobretudo homogeneidade na espessura da máscara coloidal e regularidade de monocamadas de esferas. Do ponto de vista teórico, este sistema pode ser considerado como um protótipo de meio poroso, onde as partículas estão diluídas em

um fluido em repouso e difundem em direção a uma superfície reativa. A diferença essencial dessa difusão para aquela que se processa em um espaço livre reside no fato de que as partículas diluídas são obrigadas a seguir um caminho tortuoso para alcançar o eletrodo. A geometria das esferas impõem barreira física ao deslocamento das espécies, o que produz um efeito significativo sobre os transientes de corrente. Igualmente importante é o fato da distribuição de esferas gerar um eletrodo de área reativa variável em consequência do “enterramento” de esferas que se processa a medida em que cresce o volume de material depositado.

Portanto, na descrição desta classe de sistema devemos considerar as limitações causada pela presença dos poros, que diminuem o volume disponível para a difusão, ao passo em que modificam as dimensões da área reativa a medida que as esferas vão sendo cobertas pelo acúmulo de depósitos. Na figura (6), mostramos como a geometria determinada pelo arranjo de esferas altera o percurso dos íons em seu deslocamento até o eletrodo.

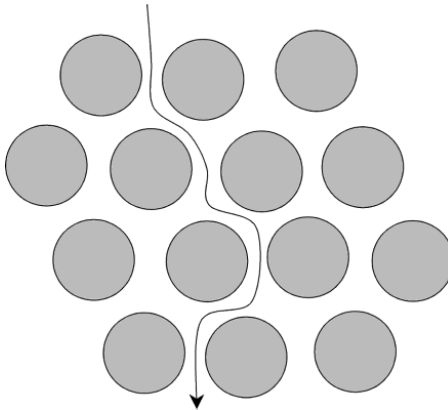


Figura 6: Esquema mostrando a difusão através de uma região de esferas regularmente arranjadas. As esferas tocam-se em um arranjo fcc opala. Extraído de (NEWTON et al., 2004).

Existe uma concepção, corriqueiramente citada na literatura (CUSLER, 1997; CRANK, 1979), que reflete o entendimento de que a presença dos poros alteram a magnitude do coeficiente de difusão. A concepção é naturalmente aceita e sua descrição leva em conta três propriedades intrínsecas do meio poroso: a porosidade ϵ_t , a constrictividade δ e a tortuosidade τ . A tortuosidade define-se pela razão entre o comprimento

do caminho percorrido e a distância, em linha reta, entre o início e o fim desse caminho. A constrictividade é um parâmetro adimensional que depende da razão do diâmetro das partículas e o diâmetro do poro. A porosidade, por sua vez, é definida como o volume formado pelos poros dividido pelo volume total da amostra. Medidas de tortuosidade são geralmente obtidas de modo empírico (ARMATAS et al., 2003; AVINOAM; M, 1977). Portanto, o coeficiente de difusão de um meio poroso é dado pela combinação destas três grandezas através da relação

$$D_{\text{efetivo}} = \frac{\epsilon_t \delta}{\tau} D. \quad (1.5)$$

Com o objetivo de exercitar um contraponto que permita questionar esta proposição vamos tentar desacoplar a geometria dos poros do problema de reação-difusão. Isso significa que trataremos de desenvolver um modelo em que o coeficiente de difusão das espécie é idêntico aquele obtido, sob mesma diluição, em espaço livre. Além disso, vamos supor que o coeficiente da difusão obedece a relação de Stokes-Einstein onde o coeficiente é proporcional a temperatura e inversamente proporcional a viscosidade do fluido e ao raio das espécies diluídas

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}. \quad (1.6)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, η a viscosidade e r o raio da partícula.

Durante o experimento a temperatura e a viscosidade são mantidas constantes. Além disso, consideramos que a concentração de eletrólito é baixa o suficiente para que não afete a difusividade das partículas diluídas. Assim, podemos admitir que a difusividade deva ser igual aquela que encontramos em uma solução livre. O objetivo deste ensaio não consiste em contrariar concepções correntes, mas examinar a possibilidade de que as alterações na cinética de difusão em um sistema poroso, não seja tão somente dependente de uma propriedade (a difusividade) que tem sua origem em processos homoganeamente distribuídos no espaço (as colisões moleculares) mas também na competição desta cinética com outras, associadas as flutuações de fluxo nos poros como veremos adiante, e que suporemos regularmente distribuída mas não homogênea.

1.4 A CAVIDADE CILÍNDRICA

Para que possamos esboçar qualquer procedimento matemático que vise resolver o problema, devemos antes considerar qual deve ser a forma da região onde se estabelece a difusão. A geometria imposta pelas esferas coloidais impõe a necessidade de considerarmos o transporte ocorrendo em um espaço tridimensional. A figura (7) mostra um conjunto de esferas dispostas lado a lado, semelhante ao arranjo formado pelas esferas coloidais. As esferas podem ser consideradas impermeáveis, dessa forma, a solução eletrolítica está condicionada a ocupar somente o espaço entre as esferas. Portanto, é este o espaço que devemos considerar como a camada de difusão.

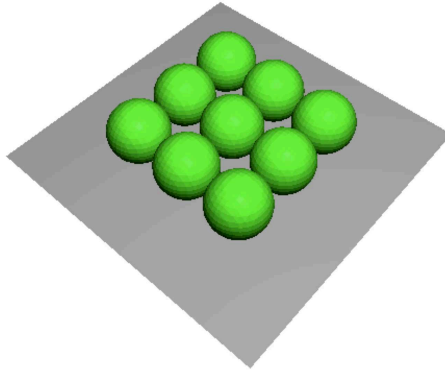


Figura 7: Arranjo de esferas dispostas sobre uma superfície plana.

A forma geométrica disponível para acomodar a solução eletrolítica é demasiado complexa para que possamos desenvolver uma solução analítica para a equação diferencial. Por essa razão, podemos propor um modelo simplificado que seja geometricamente mais favorável para o tratamento matemático. Uma alternativa que nos permite superar esta dificuldade, é assumir que o espaço intersticial pode ser tratado por conjunto de cilindros retos, como mostra a figura (8).

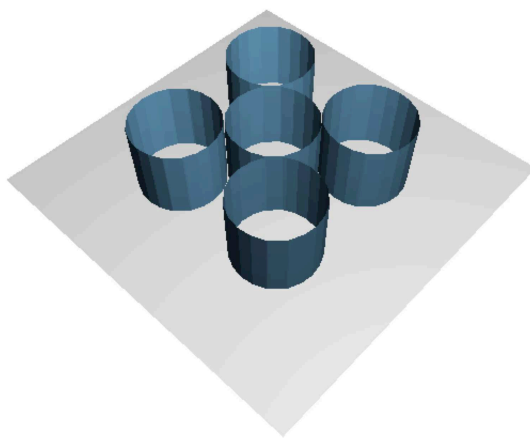


Figura 8: Arranjo de cavidades cilíndricas dispostas sobre uma superfície plana.

A geometria cilíndrica é perfeitamente tratável do ponto de vista matemático, dessa forma vamos assumir como unidade básica de nosso modelo uma cavidade com a forma de um cilindro reto. Independente do empacotamento das esferas, teremos o contato de duas ou mais cavidade cilíndricas. De forma que se as paredes da cavidade forem permeáveis poderemos simular o comportamento do fluxo de partículas que estão difundindo desde uma cavidade para suas vizinhas. Assim a cavidade, representável no modelo pode receber partículas que deixam as células vizinhas como ocorre no sistema real. Este fenômeno será, de fato, levado em consideração quando atribuírmos condições de contorno especiais sobre a superfície lateral da cavidade, e também quando tivermos que corrigir a forma dos cilindros, que deixarão de ser retos, a fim de recuperar o espaço de geometria tortuosa ditado pela distribuição das esferas.

Existe um último aspecto que devemos considerar a respeito da geometria da cavidade que criamos para o modelo. Ao levarmos em consideração que a cavidade possui um formato cilíndrico, estamos negligenciando um aspecto de grande importância do ponto vista fenomenológico. A geometria cilíndrica nos impede de registrar o compor-

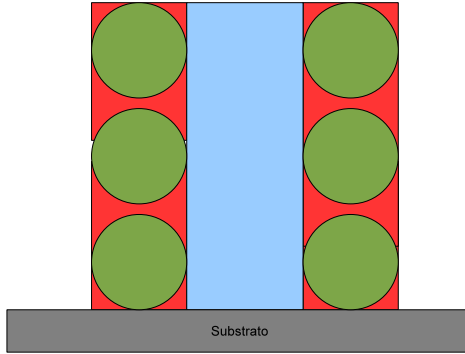


Figura 9: Corte longitudinal aplicado a uma unidade básica. Em evidência as esferas coloidais representadas em verde, em azul a região disponível para a difusão. Em vermelho temos as regiões onde é mais provável que ocorra a troca de partículas com outras cavidades.

tamento das partículas que difundem em diferentes distância à base do cilindro. Observe a figura (9), as esferas coloidais são impermeáveis, logo, ainda que a superfície lateral da cavidade cilíndrica concebida possibilite a troca de partículas com outras unidades básicas, essa troca não deve ocorrer na região onde está de fato localizada uma esfera. O fluxo de partículas na superfície lateral da cavidade, deve ocorrer portanto em certos “canais” dispostos de maneira periódica em relação ao eixo longitudinal do cilindro. Na figura (9) as áreas em vermelho denotam os pontos de maior fluxo (com mais alta magnitude), seja de entrada ou saída de partículas.

Para acrescentar esta dinâmica em nosso modelo, vamos considerar uma condição de contorno que varia de acordo com a coordenada z . Esta função será chamada de função $g(z)$ como veremos no capítulo a seguir.

2 MODELO

As suposições acerca do sistema físico que discutimos anteriormente são expressas matematicamente através de um problema de valor inicial e contorno (PVIC), que precisa ser resolvido a fim de encontramos uma função, que expresse a corrente. Então poderemos confrontar as previsões teóricas com dados observados em experimentos e assim testar a validade de nossas suposições.

Resolver um problema de valor inicial e contorno significa desenvolver um tratamento matemático que permita encontrar uma função que satisfaça dois requisitos fundamentais. O primeiro impõe que a função obtida obedeça as equações diferenciais envolvidas no problema. O segundo requisito exige que função satisfaça todas as condições de contorno fornecidas na formulação do problema. Existem diferentes ferramentas matemáticas e recursos numéricos que nos auxiliam no desenvolvimento de uma solução para este tipo de problema. A escolha do método mais apropriado depende das características do problema.

No trabalho que estamos desenvolvendo obtivemos a solução matemática do problema proposto através de dois métodos distintos. A parte que vamos discutir nesse capítulo trata do desenvolvimento de um desses métodos, justamente aquele que nos permite a obtenção de uma representação analítica para a função corrente elétrica. Em outra abordagem ao mesmo problema, ou melhor, a uma de suas subclasses, desenvolvemos uma solução numérica utilizando o *método de elementos finitos* que será discutida nos apêndices A e B.

2.1 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

A parte mais importante do trabalho é sem dúvida a formulação adequada e consistente do problema. É nesta formulação que estarão contidas todas as suposições físicas concebidas para descrever a dinâmica do sistema. Como veremos, a formulação implica em um conjunto de considerações sobre simetria, processos de reações químicas e transporte de massa em um sistema líquido. Dessa forma a formulação é adequada se a representação matemática for compatível com os processos físicos propostos. Deve-se também qualificar como apropriada no sentido de satisfazer os requisitos de consistência matemática que possam garantir existência e unicidade de solução.

O primeiro passo na formulação do problema é determinar qual

sistema de coordenadas vamos utilizar para desenvolver nossa descrição. A configuração das esferas sobre o substrato (SPADA et al., 2008) fornece um contorno para o continente da solução eletrolítica. O espaço ocupado pela solução pode ser considerado com um conjunto de cavidades cilíndricas de formato sinuoso estando estas justapostas, lado a lado. Dessa forma é natural optar pelo sistema de coordenadas cilíndricas. O domínio do problema considerado é uma cavidade cilíndrica reta, entretanto o arranjo experimental não possui exatamente a forma de um cilindro reto mas um vaso com um formato sinuoso. A opção simplificada de manter, inicialmente, a forma da cavidade como sendo a de um cilindro reto, requer alternativas para considerarmos o efeito da geometria do arranjo experimental se desejamos uma descrição mais realista. Este procedimento será considerado mais adiante, quando estabelecermos as condições de contorno para o problema.

O transporte de massa no interior da cavidade é gerenciado por difusão e reação, mas no volume desta cavidade, somente a difusão determina o fluxo das partículas dispersas no meio líquido estacionário. Assim a equação diferencial que governa todo o movimento de massa é a equação da difusão pois a difusão atua em todo o espaço que descrevemos em coordenadas cilíndricas. Nesse ponto chamamos atenção para a simetria do sistema, que nos permite uma importante simplificação. A distribuição de íons é sempre homogênea se analisarmos a variável angular em relação ao eixo longitudinal de simetria do cilindro. Dessa forma a qualquer altura, em relação a base da cavidade cilíndrica, e em qualquer posição radial, em relação ao eixo de simetria do cilindro, uma variação angular não verificará qualquer alteração na concentração das espécies. Através dessa justificativa podemos suprimir a dependência angular da equação diferencial escrevendo

$$\frac{\partial}{\partial t}c(r, z, t) = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] c(r, z, t), \quad (2.1)$$

na equação (2.1) $c(r, z, t)$ é a concentração de íons em um ponto do espaço localizado pelas coordenadas (r, z) em um determinado tempo t .

A existência e unicidade da solução de uma equação diferencial está intimamente conectada a definição de condições de contorno apropriadas. Na solução de equações diferenciais parciais são encontradas comumente três tipos de condições de contorno. As condições de Dirichlet que especificam o valor de uma função em uma fronteira $c = f(\mathbf{r}, t)$. Condições de contorno de Neumann especificam a derivada direcional de uma função em um contorno, $\frac{\partial c}{\partial \mathbf{n}} = \mathbf{n} \cdot \nabla c = g(\mathbf{r}, t)$. Existe ainda um

terceiro tipo de condições de contorno, chamadas de condições mistas ou condições de Robin que relacionam o valor da função em um ponto com a sua derivada. A descrição que desenvolvemos utiliza condições de contorno do primeiro e do segundo tipo.

A equação diferencial que representa a difusão (2.1) é de segunda ordem, tanto na variável r como em z portanto são necessárias duas condições de contorno para cada uma dessas variáveis (r, z), além de uma condição inicial. Vamos apresentar o conjunto de condições que estamos propondo e, em seguida, vamos discutir e justificar cada uma delas em separado

$$c(r, 0, t) = c_b e^{-kt}; \quad (2.2a)$$

$$c(r, h, t) = c_b; \quad (2.2b)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=0} = 0; \quad (2.2c)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R} = -\alpha c_b (1 - e^{-\nu t}) g(z); \quad (2.2d)$$

$$c(r, z, 0) = c_b. \quad (2.2e)$$

As condições de Dirichlet são utilizadas quando desejamos indicar a presença de fontes ou sumidouros, pois referem-se a concentração dos íons observados. São então necessárias para descrever qualquer processo reativo, que resulte em consumo (supressão ou transformação) de alguma espécie presente na solução. Este é o caso da condição (2.2a) que determina a concentração de íons na interface reativa do sistema, localizada na posição $z = 0$ para qualquer r .

Observamos que a condição de contorno (2.2a) é dependente do tempo o que implica em uma suposição a respeito da evolução temporal da concentração de íons na superfície do eletrodo. Segundo esta condição a variação temporal da concentração na superfície $z = 0$ é regulada pela magnitude de k , que portanto descreve as propriedades reativas do eletrodo. O parâmetro k descreve a taxa com a qual a superfície transfere elétrons para a redução de íons (suas transformações). Dessa forma, k é um fator que define a cinética de reação. Apesar de sua simplicidade, a condição de contorno (2.2a) desempenha um papel central em nossa descrição pois é ela quem define a queda de concentração na superfície do eletrodo, onde os íons são reduzidos e retirados

do meio líquido antes de serem adsorvidos. Quando $k = 0$ não há reação e portanto não há mudanças na concentração para qualquer instante de tempo ($c(r, 0, t) = c_b$). Para $k \neq 0$ a concentração na superfície do eletrodo diminui com rapidez determinada pela magnitude desse parâmetro até que um valor limite seja atingido, o que ocorre quando $t \rightarrow \infty$.

A condição de contorno (2.2b) é outra suposição. Neste caso indica que estamos trabalhando com um cilindro cuja altura é, no mínimo, igual a espessura da camada de difusão, que define uma distância a partir da superfície do eletrodo, além do qual a concentração é suposta ser constante. Assim a partir dessa distância o valor da concentração terá, sempre, o valor de equilíbrio inicial c_b (veja figura (2) capítulo 1). Na forma em que está escrita, esta condição identifica o limite da camada de difusão ($z = h$) com a localização de uma fonte planar de partículas. A relevância desta condição de contorno está na sua capacidade de definir estarmos trabalhando com um sistema finito.

As condições de Neumann definem o valor da derivada direcional da função examinada, neste caso estão relacionadas ao gradiente de concentração, ou seja, ao fluxo através da superfície lateral da cavidade cilíndrica e ao fluxo, nulo, na direção radial quando deslizarmos sobre o eixo de simetria da cavidade. Em nossa descrição essas condições são utilizadas para expressar propriedades internas da camada de difusão. A primeira delas (2.2c) é consequência da simetria angular. Uma vez que o sistema possui um eixo de simetria, é natural assumir que a derivada radial neste ponto seja nula para evitar quebra de simetria, o que irremediavelmente aconteceria se estabelecêssemos um gradiente diferente de zero em qualquer ponto sobre esta linha.

Estabelecemos em nossa formulação que o cilindro está em contato com o meio externo. Dessa forma admitimos a possibilidade de ingresso ou saída de matéria através da superfície lateral da cavidade. A taxa de entrada/saída de matéria é determinada por meio da condição de contorno dependente do tempo (2.2d), que estabelece o valor da derivada radial na lateral da cavidade (determinada em $r = R$). Esta condição de contorno também depende da variável z , isto é, o fluxo de matéria através da superfície lateral da cavidade, não é homogêneo com a altura. Essa condição de contorno contém o parâmetro α , que quantifica a magnitude do fluxo que atravessa a superfície lateral da cavidade, variando em intensidade conforme a expressão atribuída a $g(z)$. O sinal de α também determina a direção do fluxo de matéria. Quando positivo temos o fluxo direcionado para dentro da cavidade, e para fora quando negativo.

A expressão dependente do tempo contida entre parênteses garante que esta condição não seja conflitante com a condição inicial. Assim, quando $t = 0$, não há fluxo e o sistema é caracterizado por uma distribuição constante e homogênea de matéria $c(r, z, t) = c_b$, o que é consistente com as demais condições. Quando estabelecemos uma diferença de potencial entre eletrodo e solução, a simetria é quebrada porque íons começam a reagir na base do cilindro, assim um gradiente se estabelece para guiar as espécies em direção a superfície inferior do cilindro (o eletrodo). Além disso, o fluxo através da área lateral do cilindro obedece uma regra transiente, quantificado pela magnitude da constante ν que aparece no argumento da exponencial. Uma razão física para justificar a dependência temporal nesta condição de contorno é observar que ν quantifica o intervalo de tempo decorrido até que um mecanismo de bombeamento externo (pressão osmótica ou algum outro mecanismo) atinja seu valor máximo; sempre obediente a regra prescrita por $g(z)$ na superfície lateral da cavidade. Não obstante essa justificativa, essa condição de contorno é de grande relevância para nosso modelo. Essa é a condição que sustenta a plasticidade do modelo, isto é, sua capacidade para reproduzir diferentes situações, de acordo com o sinal e a forma da função $g(z)$. Assim uma escolha cuidadosa do parâmetro α e da função $g(z)$, oferece uma boa descrição do fenômeno da difusão e reação heterogênea em um meio poroso.

Com a finalidade de atribuir um pouco de generalidade ao trabalho, não vamos especificar a forma da função $g(z)$ nesse momento, deixando isso para tratar nos capítulos 3 e 4. Assim a solução obtida será válida para qualquer função contínua e integrável em z . Posteriormente iremos discutir com detalhes a forma da função $g(z)$, assim como as razões que podem orientar sua escolha.

2.2 O MÉTODO DE VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS

Uma vez estruturado o problema de valor inicial e contorno, podemos desenvolver um tratamento matemático a fim de obter sua solução. Isto significa encontrar a função $c(r, z, t)$ que é solução da equação diferencial e satisfaz todas as condições de contorno. Esta tarefa pode ser basicamente desenvolvida de duas maneiras distintas. Podemos construir um algoritmo que nos permita encontrar uma representação gráfica da solução, ou seja, encontrar uma solução numérica para o problema, o que efetivamente fizemos, mas iremos discutir somente no capítulo 3 e no apêndice B. A outra alternativa é desen-

volver um tratamento matemático que nos permita encontrar uma representação analítica da solução, o que pode ser efetivado através de diversos procedimentos. O procedimento que vamos utilizar e descrever chama-se *método de variação dos parâmetros*.

A concentração de partículas no interior da cavidade, em sua forma mais geral, apresenta dependência explícita das variáveis (r, z) . Entretanto, para os propósitos que desejamos abordar (corrente através da interface) é suficiente conhecermos a concentração total em um disco localizado em um ponto z . Vamos chamar esta quantidade $u(z, t)$, a qual é uma função contínua e diferenciável e é definida como

$$u(z, t) = \int_0^R c(r, z, t) 2\pi r dr, \quad (2.3)$$

onde R é o raio do cilindro. A distribuição de concentração em uma dada altura z é sempre uniforme, a menos que matéria possa ingressar ou sair da cavidade através de sua superfície lateral com intensidade tal que quebre a homogeneidade da concentração no plano. Portanto, no caso do cilindro impermeável, a concentração em cada ponto pode ser obtida diretamente a partir da $u(z, t)/(\pi R^2)$. No caso geral, a função u pode ser interpretada como a concentração total por área de seção reta do cilindro, localizada a uma altura z

$$\langle c \rangle = \frac{u(z, t)}{A} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R c(r, z, t) 2\pi r dr. \quad (2.4)$$

A introdução da função $u(z, t)$, como veremos, simplifica o procedimento e se justifica pelo fato de desejarmos obter um resultado que depende da concentração total na base e não ponto a ponto. Como procuramos pela integral da concentração vamos integrar toda equação diferencial (2.1) em relação à variável r , o que resulta em

$$\frac{\partial}{\partial t} u(z, t) = 2\pi R D \left(\frac{\partial}{\partial r} c(r, z, t) \right)_{r=R} + D \frac{\partial^2}{\partial z^2} u(z, t). \quad (2.5)$$

A derivada da concentração na superfície lateral da cavidade é definida através da condição de contorno (2.2d), que podemos substituir na equação (2.5) obtendo a equação diferencial para uma única dimensão espacial,

$$\frac{\partial}{\partial t} u(z, t) - D \frac{\partial^2}{\partial z^2} u(z, t) = -2\pi R D \alpha c_b (1 - e^{-\nu t}) g(z) = q(z, t). \quad (2.6)$$

$q(z, t)$ representa todo o termo não homogêneo na equação diferencial (2.6). As condições de contorno são obtidas através da integração via expressão (2.4) das equações (2.2a), (2.2b), e também da condição inicial (2.2e)

$$u(0, t) = \pi R^2 c_b e^{-kt} = A(t); \quad (2.7a)$$

$$u(h, t) = \pi R^2 c_b = B; \quad (2.7b)$$

$$u(z, 0) = \pi R^2 c_b = B. \quad (2.7c)$$

Onde $A(t)$ é uma função contínua de t , e B uma constante introduzidas para simplificar a notação.

Apesar dessa simplificação, as condições de contorno do problema (2.7a) e (2.7b) não são homogêneas. Portanto a derivação direta da solução por meio da expansão das autofunções do operador espacial não pode ser obtida. Por outro lado, através de uma transformação podemos reescrever o problema de forma a tê-lo descrito em termos de condições de contorno homogêneas.

Para isso consideramos a função $K(z, t)$ definida como

$$K(z, t) = \frac{z}{h} B - \frac{z-h}{h} A(t). \quad (2.8)$$

Quando combinamos as funções $u(z, t)$ e $K(z, t)$ transformamos o problema de forma a podermos utilizar a separação de variáveis z e t . A relação entre as duas funções é dada por

$$v(z, t) = u(z, t) - K(z, t). \quad (2.9)$$

Isolando $u(z, t)$ na equação (2.9) e substituindo em (2.6) obtemos a equação diferencial

$$v_t(z, t) - Dv_{zz}(z, t) = q(z, t) - K_t(z, t) + DK_{zz}(z, t) = Q(z, t), \quad (2.10)$$

onde para simplificar estamos utilizando a notação na qual a derivada parcial de uma função é representada por um subíndice que indica a variável em relação à qual estamos derivando.

As condições de contorno também são transformadas, de forma que a equação diferencial transformada (2.10) deve obedecer as condições:

$$v(0, t) = 0; \quad (2.11a)$$

$$v(h, t) = 0; \quad (2.11b)$$

$$v(z, 0) = f(z). \quad (2.11c)$$

Na equação (2.10) o lado direito é referenciado por $Q(z, t)$, e representa o termo não homogêneo na equação.

Excetando o caso $Q(z, t) = 0$ a equação (2.10) não é homogênea, porém o que torna a obtenção da solução possível através deste método, é ter as condições de contorno (2.11a) e (2.11b) na forma homogêneas, pois dessa forma podemos procurar utilizar a separação de variáveis e escrever a solução em forma geral como uma expansão das autofunções do problema homogêneo relacionado. De fato o problema de valor inicial que envolve a equação (2.10), e as condições de contorno (2.11a) (2.11b), tem a forma geral da *equação do calor* com condições de contorno homogêneas o qual é amplamente discutida na literatura especializada (BERG; MACGREGOR, 1969). A solução deste problema pelo método de expansão em autofunções leva ao problema de autovalores

$$\begin{aligned} \varphi'' + \lambda_n \varphi &= 0 \quad , \quad 0 < x < L \\ \varphi(0) = 0 \quad , \quad \varphi(L) &= 0 \end{aligned}$$

Com autovalores e autofunções dados por,

$$\lambda_n = \omega_n^2 = \left(\frac{n\pi z}{h}\right)^2 \quad , \quad \varphi_n = \sin\left(\frac{n\pi z}{h}\right) \quad , \quad n = 1, 2, \dots$$

tal que a solução do problema homogêneo tem a forma

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-\lambda_n D t} \varphi_n(z), \quad (2.12)$$

onde os coeficientes a_n são determinados pelas condições iniciais.

A solução proposta para o problema não homogêneo admite uma representação em série, com a mesma estrutura de (2.12), exceto que no caso não homogêneo os coeficientes a_n são substituídos por funções de t , o que equivale a considerar o produto $a_n e^{-\lambda_n D t}$ como uma função $T_n(t)$ tal que a solução será uma série

$$v(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) \varphi_n(z) \quad (2.13)$$

onde $\varphi_n(z)$ são as autofunções do problema homogêneo relacionado.

O procedimento que vamos descrever recebe o nome de método

de variação dos parâmetros¹.

Uma vez que existe a solução do problema não homogêneo, podemos representá-la através de uma série como (2.13). Para qualquer $t > 0$ a solução será uma função continuamente diferenciável de z no intervalo $0 \leq z \leq h$. Consequentemente, se qualquer função de z pode ser expandida em uma série de autofunções $\{\varphi_n(z)\}$, tal expansão de $v(z, t)$ é possível para cada valor fixo de t . Portanto o problema consiste em determinar os coeficientes $T_n(t)$ que estão relacionados à solução $v(z, t)$ através da propriedade de ortogonalidade das autofunções $\varphi_n(z)$ através da fórmula

$$T_n(t) = \frac{2}{h} \int_0^h v(z, t) \varphi_n(z) dz. \quad (2.14)$$

Vamos assumir que $v_t(z, t)$ é uma função contínua na região $t > 0$, $0 \leq z \leq h$. Sob estas circunstâncias, a integral em (2.14) possui derivada com respeito à variável t a qual pode ser calculada por diferenciação sob o sinal da integral. Indicando a derivada temporal de $T_n(t)$ como $T'_n(t)$, obtemos v_t da equação (2.10)

$$T'_n(t) = \frac{2}{h} \int_0^h [Dv_{zz} + Q(z, t)] \varphi_n(z) dz \quad (2.15)$$

isto é,

$$T'_n(t) = \frac{2}{h} \int_0^h Dv_{zz} \varphi_n(z) dz + \frac{2}{h} \int_0^h Q(z, t) \varphi_n(z) dz. \quad (2.16)$$

O último termo na equação (2.16)

$$Q_n(t) = \frac{2}{h} \int_0^h Q(z, t) \varphi_n(z) dz \quad (2.17)$$

é uma função conhecida de t , uma vez que o termo não homogêneo $Q(z, t)$ é especificado na definição do problema. Dessa forma temos

$$T'_n(t) = \frac{2}{h} D \int_0^h v_{zz} \varphi_n(z) dz + Q_n(t). \quad (2.18)$$

Vamos transformar a integral do primeiro termo da equação (2.18) utilizando a fórmula de Green. A justificativa para essa operação

¹este procedimento difere do método utilizado para a solução de equações diferenciais ordinárias

é termos suposto que para todo $t > 0$ fixo, v , v_z , e v_{zz} são funções contínuas no intervalo $0 \leq z \leq h$. Assim encontramos

$$\int_0^h v_{zz} \varphi_n(z) dz = [v_z \varphi - v \varphi']_0^h + \int_0^h v \varphi'' dz. \quad (2.19)$$

Note que tanto $v(z, t)$ quanto $\varphi_n(z)$ possuem condições de contorno homogêneas, o que implica no desaparecimento do termo entre colchetes no lado direito da equação (2.19). Além disso, utilizamos a equação de autovalores pra substituir $\varphi_n''(z) = -\lambda_n \varphi_n(z)$, então podemos escrever a integral em (2.19) como

$$\int_0^h v_{zz} \varphi_n(z) dz = -\lambda_n \int_0^h v \varphi(z) dz = -\frac{h}{2} \lambda_n T_n(t). \quad (2.20)$$

Combinando as equações (2.20) e (2.18) obtemos

$$T_n'(t) = -D \lambda_n T_n(t) + Q_n(t). \quad (2.21)$$

A equação (2.21) é uma equação diferencial ordinária linear de primeira ordem para $T_n(t)$ na qual $Q_n(t)$ é uma função conhecida. A condição inicial pode ser determinada tomando $t = 0$ na equação (2.14)

$$T_n(0) = \frac{2}{h} \int_0^h f(z) \varphi_n(z) dz = c_n, \quad (2.22)$$

onde c_n é uma constante conhecida uma vez que $f(z)$ é dada. A solução para o problema de valor inicial é então,

$$T_n(t) = e^{-D \lambda_n t} c_n + e^{-D \lambda_n t} \int_0^t Q_n(s) e^{D \lambda_n s} ds. \quad (2.23)$$

Determinados os coeficientes $T_n(t)$ temos a solução do problema com condições de contorno homogêneas, indicado pela equação (2.10), i.e.:

$$v(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[c_n e^{-D \lambda_n t} + e^{-D \lambda_n t} \int_0^t Q_n(s) e^{D \lambda_n s} ds \right] \varphi_n(z), \quad (2.24)$$

onde c_n e $Q_n(t)$ são dados por (2.22) e (2.17), respectivamente.

Uma vez conhecida a função $v(z, t)$ obtemos $u(z, t)$ através da relação

$$u(z, t) = v(z, t) + K(z, t), \quad (2.25)$$

agora que v e K são funções conhecidas, podemos expressar a solução do problema que estamos buscando

$$u(z, t) = \frac{z}{h}B - \frac{z-h}{h}A(t) + \sum_{n=1}^{\infty} \sin(\omega_n z) c_n e^{-D\lambda_n t} + \sum_{n=1}^{\infty} \sin(\omega_n z) \left[e^{-D\lambda_n t} \int_0^t Q_n(s) e^{D\lambda_n s} ds \right], \quad (2.26)$$

onde Q_n é dado por

$$Q_n(s) = \frac{2}{h} \int_0^h \left[q(z, s) + \frac{z-h}{h} A'(s) \right] \sin(\omega_n z) dz \quad (2.27)$$

e

$$c_n = \frac{2}{h} \int_0^h \left[B + \frac{z}{h}B - \frac{z-h}{h}A(0) \right] \sin(\omega_n z) dz. \quad (2.28)$$

O procedimento que utilizamos para encontrar a função $u(z, t)$ que representa a solução de um problema de valor de contorno não homogêneo, pode ser empregado para problemas com qualquer tipo de condição de contorno e para uma grande classe de equações diferenciais, incluindo aquelas com coeficientes constantes (BERG; MACGREGOR, 1969). A característica essencial é que a solução do problema é expandida em uma série de *autofunções associadas com o problema homogêneo relacionado*. A solução apresentada pela equação (2.26) foi determinada para um caso geral, onde temos quaisquer constante B , funções contínuas e diferenciáveis $A(t)$ e $q(z, t)$. Para especificar o problema que tratamos, utilizamos as definições estabelecidas nas equações (2.6) e (2.7) e encontramos

$$\begin{aligned}
u(z, t) = & \frac{z}{h}\pi R^2 c_b - \frac{z-h}{h}\pi R^2 c_b e^{-kt} + \\
& \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi R^2 c_b k}{\omega_n} \left[-\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right] \sin(\omega_n z) + \\
& \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} 2\pi R D \alpha c_b g_n \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - 1}{\lambda_n D} \right] \sin(\omega_n z) + \\
& - \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} 2\pi R D \alpha c_b g_n \left[\frac{e^{-\lambda_n D t} - e^{-\nu t}}{\lambda_n D - \nu} \right] \sin(\omega_n z)
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Determinamos $u(z, t)$ a solução do problema de valor inicial e contorno que descreve um problema unidimensional que se origina de uma transformação de variáveis de um problema de difusão em uma cavidade cilíndrica conforme descrevemos no início do capítulo. A solução obtida é representada através de uma série infinita. Precisamos analisar sua convergência para que possamos substituí-la por uma soma com um número finito de termos sem que aconteça uma divergência da função. Além disso, a solução deve ser capaz de verificar todas condições de contorno formuladas. Dessa forma, analisar o comportamento da solução nas fronteiras da cavidade é uma forma de atestar a validade da solução. Estes aspectos serão discutidos a seguir.

2.3 ANÁLISE DA SOLUÇÃO

Embora tenhamos resolvido a equação (2.6) que nos oferece o conhecimento da função $u(z, t)$, esta não é propriamente a função que nos interessa se quisermos investigar o comportamento do sistema eletroquímico que estamos descrevendo. O que de fato nos interessa é a corrente elétrica associada à redução das espécies na superfície do eletrodo, e isto pode ser obtido se derivarmos $u(z, t)$ em relação à coordenada espacial conforme mostraremos a seguir. No entanto, antes de prosseguir vamos examinar a consistência da solução encontrada para $u(z, t)$ com as condições originalmente impostas ao problema.

Tomando $t = 0$ na equação (2.29) devemos verificar a condição inicial. Analisando termo a termo, podemos verificar que cada termo presente no somatório se anula no instante inicial, restando

$$u(z, 0) = \frac{z}{h}\pi R^2 c_b - \frac{z-h}{h}\pi R^2 c_b = \pi R^2 c_b.$$

Que verifica a condição apresentada na equação (2.7c). Podemos verificar também que a solução está de acordo com a condição inicial estabelecida para a concentração de espécies ($c(r, z, t)$) na cavidade cilíndrica. O resultado da integral da função $c(r, z, t = 0)$ sobre um disco de raio R é $\pi R^2 c_b$, assim verificamos que qualquer área da seção reta do cilindro possui concentração c_b no instante inicial.

Em ambas as extremidades as autofunções $\sin(\omega_n z)$ se anulam, de modo que o somatório nesses pontos é nulo termo a termo. Assim na extremidade ($z = h$) a condição de contorno é verificada diretamente por inspeção, isto é

$$u(h, t) = \frac{h}{h}\pi R^2 c_b - \frac{h-h}{h}\pi R^2 c_b e^{-kt} = \pi R^2 c_b.$$

A concentração média na face superior do cilindro assume o valor c_b para todo $t > 0$. De modo similar, fazendo $z = 0$ em (2.29) temos

$$u(0, t) = \pi R^2 c_b e^{-kt}.$$

As condições de contorno de Dirichlet, assim como a condição inicial podem ser verificadas para ambas as funções u e c através da relação (2.3). Por outro lado, devido ao processo de integração da concentração, perdemos a relação direta de u com as condições de contorno relacionadas à variável r . O problema envolvendo a função u considera o ingresso/egresso de matéria através de um termo de fonte $q(z, t)$ na equação diferencial. Dessa forma as condições de contorno de Neumann (2.2c) e (2.2d) não podem ser verificadas, para a equação (2.29), embora $u(z, t)$ satisfaça o sistema formado pela (2.6) e suas condições de contorno (2.7).

A solução do problema de valor inicial e contorno é representada através de uma série infinita de termos. Para que seja adequada, a solução deve ser descrita por meio de uma série convergente. Por isso devemos analisar sob quais critérios a série é convergente. Para analisar a convergência do somatório, vamos inicialmente considerar o caso onde não há ingresso/egresso de matéria através da superfície lateral da cavidade. Esta situação se traduz quando fixamos $\alpha = 0$ em (2.29), nesta configuração o somatório é

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\pi R^2 c_b k}{\frac{n\pi}{h}} \left[-\frac{e^{-D(\frac{n\pi}{h})^2 t} - e^{-kt}}{(\frac{n\pi}{h})^2 D - k} \right] \sin(n\pi z/h).$$

Neste caso, é fácil verificar que somente os primeiros termos contribuem de maneira significativa para o somatório, de forma que a série é convergente.

Quando consideramos a possibilidade de entrada ou saída da matéria através da superfície lateral, a convergência da série vai depender da forma como o fluxo está distribuído nessa superfície. O termo que corresponde a essa distribuição é g_n . Cada termo no somatório é representado por

$$2\pi R D \alpha c_b g_n \left[-\frac{e^{-D(\frac{n\pi}{h})^2 t} - 1}{(\frac{n\pi}{h})^2 D} + \frac{e^{-(\frac{n\pi}{h})^2 D t} - e^{-\nu t}}{(\frac{n\pi}{h})^2 D - \nu} \right]. \quad (2.30)$$

A parte em colchetes é claramente convergente. Para o caso mais simples, onde temos um fluxo homogeneamente distribuído na superfície, g_n é proporcional a $1/n^2$. Então nesse caso a convergência é ainda mais rápida. A solução portanto é convergente e satisfaz as condições de contorno e a condição inicial. Assim a série é adequada para uma representação da corrente elétrica.

Se considerarmos a cavidade cilíndrica como um sistema isolado, o problema pode ser considerado como um problema de difusão simples. Esta situação é alcançada tomando $\alpha = 0$, que é equivalente a considerar a difusão em um cilindro com paredes impermeáveis.

2.4 CORRENTE ELÉTRICA

O objetivo principal deste trabalho é descrever o fluxo de massa através da interface reativa da cavidade, localizada em $z = 0$. O fluxo de massa em qualquer ponto do espaço é dado pelo gradiente de concentração

$$\mathbf{J} = -D\nabla c(r, z, t) \quad (2.31)$$

As partículas que são transportadas por difusão são partículas carregadas, então a um fluxo de massa corresponde um fluxo de carga, ou seja, corrente elétrica. Entretanto o fluxo de carga detectado no experimento, é aquele gerado pela transferência de elétrons do eletrodo

que irão ocupar orbitais nos íons presentes na interface. A componente do fluxo de massa que contribui efetivamente para a transferência de elétrons na interface, é aquela que direciona-se à interface reativa, ou seja, a componente do gradiente na direção z . A corrente elétrica é então proporcional à quantidade total de massa que cruza a face da cavidade cilíndrica em $z = 0$

$$I(z, t) = -\bar{z}FD \int_0^R \left(\frac{\partial}{\partial z} c(r, z, t) \right) 2\pi r dr, \quad (2.32)$$

onde \bar{z} é o número de carga e F a constante de Faraday.

A concentração é uma função contínua bem comportada, portanto podemos derivar sob o sinal da integral, pois a variável de integração é outra,

$$I(z, t) = -\bar{z}FD \frac{\partial}{\partial z} \left(\int_0^R c(r, z, t) 2\pi r dr \right). \quad (2.33)$$

O termo entre parênteses no lado direito da equação, é justamente a definição da função $u(z, t)$ (veja equação (2.3)) que introduzimos no início deste capítulo. Além disso, $u(z, t)$ é uma função conhecida uma vez que é a solução obtida pelo método de variação dos parâmetros. Expressamos a corrente diretamente em função de u

$$I(z, t) = -\bar{z}FD \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right). \quad (2.34)$$

A dependência de u em relação a z é explícita, o que torna elementar o cálculo da derivada. Assim temos a corrente elétrica

$$\begin{aligned} I(z, t) = & -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} (1 - e^{-kt}) + \\ & -\bar{z}FD \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \pi R^2 c_b k \left[-\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right] \cos(\omega_n z) + \\ & -\bar{z}FD \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} 2\pi R D \alpha c_b g_n \omega_n \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - 1}{\lambda_n D} \right] \cos(\omega z) + \\ & \bar{z}FD \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} 2\pi R D \alpha c_b g_n \omega_n \left[\frac{e^{-\lambda_n D t} - e^{-\nu t}}{\lambda_n D - \nu} \right] \cos(\omega z) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Desejamos analisar a corrente na interface reativa da cavidade,

portanto vamos tomar ($z = 0$) na equação (2.35). Para simplificar a notação vamos chamar a corrente nesse ponto simplesmente de $I(t)$

$$\begin{aligned}
 I(z, t) = & -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} (1 - e^{-kt}) + \\
 & -\bar{z}FD \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \pi R^2 c_b k \left[-\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right] + \\
 & -\bar{z}FD \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} 2\pi RD\alpha c_b g_n \omega_n \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - 1}{\lambda_n D} \right] + \\
 & \bar{z}FD \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} 2\pi RD\alpha c_b g_n \omega_n \left[\frac{e^{-\lambda_n D t} - e^{-\nu t}}{\lambda_n D - \nu} \right]
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

A equação (2.36) fornece a corrente elétrica na interface em função do tempo. Para entendermos o seu comportamento, vamos explorar os casos limites da solução.

2.5 ANÁLISE DA CORRENTE ELÉTRICA

Vamos começar nossa abordagem analisando o caso mais simples, ou seja, aquele onde a cavidade cilíndrica pode ser considerada como impermeável. Para isso tomamos $\alpha = 0$ na equação (2.36)

$$I(t) = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} \left((1 - e^{-kt}) - 2k \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right] \right) \tag{2.37}$$

O primeiro ponto a ser destacado na equação é que a corrente é identicamente nula quanto tomamos o parâmetro $k = 0$ na equação (2.37). Fisicamente esta suposição indica que não há processo reativo na interface, dessa forma não se estabelece nenhuma diferença de concentração na região. As partículas executam movimentos aleatórios e nenhum movimento líquido é observado. Podemos observar também que a corrente elétrica é nula no instante inicial, ainda que $k \neq 0$. Este resultado reflete a simetria inicial do sistema, quando toda a cavidade está preenchida com uma distribuição uniforme de íons.

A cavidade cilíndrica representa o domínio de solução do problema. Em nossa descrição ela é caracterizada por um comprimento finito h . Além disso, as condições de contorno nas extremidades da

cavidade, estabelecem valores constantes para tempos suficientemente grandes. Um sistema com essas características manifesta um comportamento que chamamos estado estacionário. Nesse estado, embora exista fluxo de matéria, este se torna constante. Todo o fenômeno continua a ser considerado de não equilíbrio, pois existe não homogeneidade na concentração de partículas e com isso movimento de matéria. Este resultado fica visível em nosso modelo quando tomamos o limite de $t \rightarrow \infty$ na equação

$$I_{sta} = \lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = -zFD \frac{\pi R^2 c_b}{h}. \quad (2.38)$$

A relação área de seção reta e comprimento ficam evidentes na corrente estacionária. Um cilindro mais achatado (possui h menor) tem uma corrente estacionária maior em comparação a um perfil cilíndrico alongado (possui h maior). Outra componente que determina a magnitude da corrente estacionária é a difusividade. O coeficiente de difusão é proporcional à mobilidade das partículas, que por sua vez é proporcional à velocidade de deriva das partículas que estão difundindo da face mais afastada em direção ao eletrodo. Portanto, aumentar o coeficiente de difusão é equivalente a compactar a camada de difusão. Ou seja, dobrar o coeficiente de difusão tem o mesmo efeito de diminuir à metade o comprimento da cavidade.

No estado estacionário, o perfil de concentração ao longo da camada de difusão é caracterizado por um comportamento linear. A inclinação da reta é dada pela diferença de concentração entre as duas camadas, dividido pelo espaçamento entre elas, ou seja, c_b/h . Portanto a corrente elétrica estacionária é também determinada pela concentração inicial de partículas no sistema ou, o que é o mesmo neste caso, determinado pela intensidade constante da fonte e do sumidouro nas extremidades da camada de difusão.

Os parâmetros c_b , D e h desempenham papel central no comportamento da corrente durante toda duração do experimento. De fato, os três parâmetros estão conectados e a magnitude de um acaba afetando o valor efetivo dos outros. Este compromisso entre os parâmetros é um indicativo de que o sistema que estamos descrevendo é um sistema complexo, com grande sensibilidade aos parâmetros escolhidos. Assim, os resultados experimentais são determinantes para orientação na escolha dos parâmetros.

Tomando $\alpha \neq 0$ somos capazes de considerar o ingresso/egresso de espécies através da superfície lateral da cavidade. Nesse caso, as partículas que ingressam na cavidade cruzando a superfície lateral da

cavidade, também são transportadas por difusão até a interface reativa. Porém, podemos identificar as duas contribuições para a corrente elétrica separando os termos na equação (2.36), assim, colocando os termos em evidência, temos

$$\begin{aligned}
 I(t) = & -\bar{z}FD\frac{\pi R^2 c_b}{h} \left((1 - e^{-kt}) - 2k \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right] \right) \\
 & - \bar{z}FD\frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} g_n \omega_n \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - 1}{\lambda_n D} \right] + \\
 & \bar{z}FD\frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} g_n \omega_n \left[\frac{e^{-\lambda_n D t} - e^{-\nu t}}{\lambda_n D - \nu} \right].
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

A primeira parte da equação, é claramente o resultado da difusão no “bulk” (volume) da solução em direção a interface reativa conforme discutido. A segunda parte aparece somente quando tomamos $\alpha \neq 0$, ou seja, quando consideramos a cavidade cilíndrica permeável. Identificamos cada uma das contribuições fazendo

$$I = I_{Dif} + I_{Lat}. \tag{2.40}$$

Onde

$$\begin{aligned}
 I_{Lat} = & -\bar{z}FD\frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} g_n \omega_n \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - 1}{\lambda_n D} \right] + \\
 & \bar{z}FD\frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} g_n \omega_n \left[\frac{e^{-\lambda_n D t} - e^{-\nu t}}{\lambda_n D - \nu} \right].
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Nesse termo está presente a constante g_n , que depende da forma como está distribuído o fluxo na superfície lateral. De maneira geral, a convergência da série vai depender da função escolhida para especificar o fluxo na face lateral. Entretanto, o caso mais simples caracterizado por uma distribuição homogênea ao longo de z , ou seja $g(z)$ igual a constante, implica em um $g_n \propto 1/\omega_n \propto 1/n^2$. Dessa forma, a convergência depende basicamente dos termos entre colchetes, que são claramente convergentes, uma vez que $\lambda_n \propto n^2$.

Quando tratamos o caso com $\alpha \neq 0$ a corrente estacionária fica obviamente alterada, em comparação ao caso mais simples, da difusão sem ingresso/saída lateral de matéria, uma vez que, em princípio, podemos fornecer ou retirar partículas da cavidade, de maneira ilimitada.

De fato, a corrente estacionária ficará bem definida apenas nos casos em que a contribuição da difusão no volume seja o processo dominante. Fora dessa condição perde-se a estabilidade da solução, o fluxo deixa de ser laminar e nossa formulação deixa de ser adequada para a descrição da corrente. Com a escolha de parâmetros adequados para garantir essa premissa, tomamos o limite de $t \rightarrow \infty$ em I_{Lat} e obtemos

$$I_{lat} = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} - \left[\frac{g_n \omega}{\lambda_n D} \right]. \quad (2.42)$$

Assim a corrente estacionária, considerando as duas contribuições, fica

$$I_{sta} = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(1 + \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} - \left[\frac{g_n \omega}{\lambda_n D} \right] \right). \quad (2.43)$$

Nos próximos capítulos vamos explorar como $g(z)$ afeta o comportamento do sistema. Assim será possível discutir quantitativamente a corrente estacionária na cavidade quando esta é considerada impermeável. Além disso, vamos investigar o comportamento da corrente elétrica, e o efeito produzido por cada parâmetro na definição de sua magnitude.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No capítulo anterior apresentamos a formulação matemática de um modelo que descreve o transporte de partículas (íons) metálicos dissolvidas em solução e que, guiados por um processo de difusão/reação, são subtraídos do volume da solução por incorporação ao substrato eletrizado. Essas espécies estão contidas em uma cavidade com formato de um cilindro circular reto de comprimento finito. Apresentamos também o procedimento matemático chamado método de variação dos parâmetros que permite obter uma solução analítica e descrever a corrente elétrica medida na interface eletrodo/solução. No presente capítulo vamos apresentar os resultados obtidos, ao explorarmos a função solução atribuindo diferentes valores aos parâmetros relevantes. Isto nos possibilitará compreender o efeito produzido por esses parâmetros sobre a função corrente elétrica. Os parâmetros a que nos referimos são o coeficiente de difusão, a taxa de reação química e R que especifica o raio do cilindro representativo.

No final deste capítulo vamos apresentar os resultados obtidos através de um método de solução alternativo. Trata-se de uma abordagem computacional que utiliza um algoritmo baseado no *método de elementos finitos*, descrito no apêndice (A). Diferentemente do tratamento analítico, a abordagem numérica não fornece a representação da solução do problema através de uma expressão, contudo, com o método numérico é possível obter-se uma representação gráfica da solução. Esta representação é importante sobretudo para atestar a validade das soluções já apresentadas. Haja visto que se fornecemos o mesmo conjunto de parâmetros para o problema analítico e numérico, obtemos exatamente o mesmo resultado. As características positivas e negativas de cada uma das abordagens serão discutidas ao longo deste capítulo.

A solução analítica, obtida através do método de variação dos parâmetros, pode ser interpretada como uma generalização dos sistemas controlados por difusão que descrevemos no passado (D'AJELLO, 2004; D'AJELLO; SCHERVENSKI, 2004; D'AJELLO et al., 2008; RIBEIRO; REGO; D'AJELLO, 2009). De acordo com este ponto de vista a descrição que estamos apresentando é capaz de reproduzir os resultados teóricos consagrados obtidos anteriormente ao tratarmos de casos particulares por meio de modelagem mais simples.

3.1 DIFUSÃO EM UMA CAVIDADE CILÍNDRICA IMPERMEÁVEL

O caso mais simples que podemos reproduzir com o modelo proposto consiste em considerar as paredes laterais da cavidade cilíndrica como sendo impermeáveis, ou seja, o sistema não sofre influência de nenhum mecanismo de bombeamento externo que possa injetar partículas através da superfície lateral da cavidade. A implementação matemática desta proposição, é obtida através da especificação de condição de contorno de Neumann homogênea no limite lateral da cavidade. Na prática, isto é alcançado quando tomamos o parâmetro α , que aparece na especificação da derivada radial na superfície lateral, igual a zero. Assim, o sistema mantém sua homogeneidade inicial em relação a r durante o tempo em que analisamos o sistema, e o transporte de espécies por difusão ocorre unicamente na direção longitudinal, em sentido à base eletrizada de nosso cilindro. Assumindo a condição de impermeabilidade ($\alpha = 0$) o termo correspondente na equação (2.35) desaparece e a função $I(t)$ assume a forma

$$I(t) = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} (1 - e^{-kt}) + \bar{z}FD \frac{2}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \pi R^2 c_b k \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right]. \quad (3.1)$$

A expressão pode, entretanto, ser arranjada da seguinte forma

$$I(t) = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(1 - e^{-kt} - 2k \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right] \right). \quad (3.2)$$

O termo multiplicativo fornece a dimensão e a escala de medida da corrente elétrica, sendo então desnecessários para uma análise qualitativa preliminar da função $I(t)$. Portanto vamos considerar apenas o comportamento da função entre parêntese no lado direito da equação (3.2), que chamamos

$$\psi(t) = 1 - e^{-kt} - 2k \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{e^{-D\lambda_n t} - e^{-kt}}{\lambda_n D - k} \right]. \quad (3.3)$$

Podemos destacar inicialmente duas características da função ψ . A primeira delas é que no instante inicial a função tem valor nulo. Este fato decorre da simetria inicial do sistema e pode ser observado ao tomarmos $t = 0$ na equação (3.3). Outra característica surge do fato

de ψ assumir valor constante quando o tempo se torna muito grande. Isto pode ser visto tomando o limite de $t \rightarrow \infty$ na equação (3.3). No limite o somatório se anula termo a termo e a magnitude de ψ tende à unidade. Dada a correspondência entre a corrente $I(t)$ e $\psi(t)$ podemos observar que a corrente estacionária em situações em que consideramos as paredes laterais da cavidade impermeáveis é

$$I_{\text{sta}} = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h}. \quad (3.4)$$

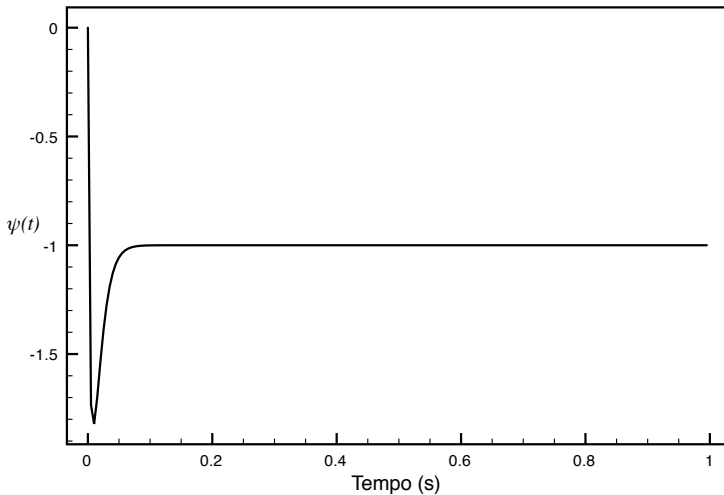


Figura 10: Função $\psi(t)$ obtida a partir da equação (3.3), assumindo: $R = 3,00 \times 10^{-5}$ cm, $D = 1,00 \times 10^{-6}$ cm²/s, $k = 80$ s⁻¹, $h = 3,00 \times 10^{-2}$ cm.

Na figura (10) apresentamos o comportamento de $\psi(t)$ observado durante um intervalo de tempo suficientemente grande para que possamos observar o sistema atingir seu estado estacionário. Na figura podemos observar que a corrente elétrica, devida a transferência de cargas na superfície do eletrodo, passa por um processo transiente que evidencia um pico de corrente que regride até alcançar um valor constante que define o estado estacionário. Uma vez que $\psi(t)$ fornece o comportamento qualitativo da corrente elétrica registrada na interface, as mesmas considerações feitas para ψ valem para $I(t)$. Portanto

temos que a corrente elétrica tem valor nulo em $t = 0$, e aumenta bruscamente em magnitude nos instantes iniciais até que atinja um valor estacionário.

O aumento brusco na magnitude da corrente ocorre em consequência da grande oferta de íons disponíveis junto ao eletrodo nos instantes iniciais. Dessa forma, é de supor-se que o processo é regulado, no seu início, pela cinética de reação química. Contudo, o controle reativo deve durar somente aqueles poucos instantes em que os íons, que estão dispostos junto a interface não são consumidos pela reação química. A medida que ocorre o consumo, se estabelece um gradiente de concentração na região de forma que passa a ocorrer o transporte de espécies através da solução, que se desenvolve por meio do mecanismo de difusão. O transporte por difusão ocorre, em geral, a uma taxa mais lenta do que a cinética reativa, de forma que é a difusão quem regula a intensidade da corrente elétrica quando o sistema se aproxima de seu estado estacionário. Na figura (10) podemos observar que a função $\psi(t)$ exibe o comportamento estacionário quando, passados alguns instantes, atinge o valor constante -1 .

Através de uma análise qualitativa podemos obter a correspondência entre as previsões teóricas de nosso modelo e os resultados experimentais. A descrição qualitativa é obtida ajustando os parâmetros teóricos de forma que correspondam aos utilizados na construção do experimento. O experimento que desejamos descrever consiste na redução de íons de cobalto, que estão dissolvidos em solução com concentração inicial $c_b = 26\text{mM}$. Embora aqui não estejamos incluindo as corrugações do cilindro, que mimetizam a presença das esferas dispostas sobre o eletrodo especificamos que as dimensões da cavidade, são comparáveis com o diâmetro das esferas de PS cujo raio é de $R = 300\text{nm}$ o coeficiente de difusão da solução é da ordem de $D = 1 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$. A constante de reação e a espessura máxima da camada de difusão são parâmetros que não podem ser medidos no experimento, entretanto nos trabalhos que desenvolvemos, adotamos os valores $k = 0.89\text{s}^{-1}$ e $h = 3 \times 10^{-2}\text{cm}$, os quais tem fornecido bom acordo com resultados experimentais, e acompanham valores referenciados pela bibliografia (BOCKRIS, 1973; O'BOCKRIS; REDDY, 1973).

O passo seguinte de nossa análise consiste em investigar o papel de cada um dos parâmetros: D , k , e R e o resultado que suas variações impõe.

3.1.1 Efeito da variação do coeficiente de Difusão nos transientes de corrente

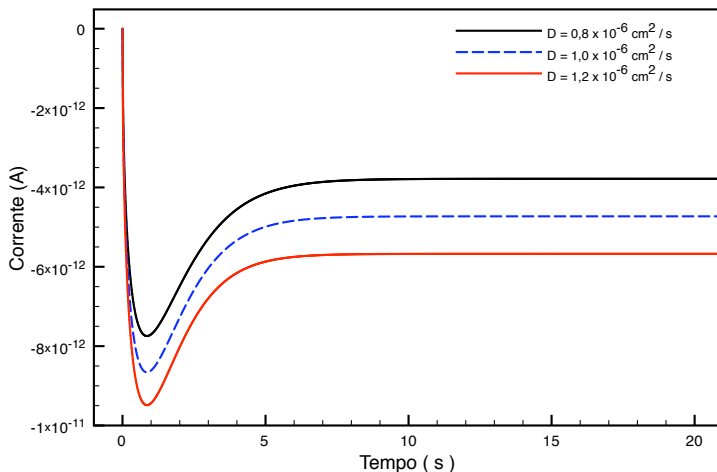


Figura 11: Transiente de corrente teórico obtido a partir da equação (3.2) utilizando em cada curva um coeficiente de difusão diferente. Os demais parâmetros que compõem a equação foram tomados $R = 3,00 \times 10^{-5}\text{cm}$, $k = 0.89\text{s}^{-1}$ e $h = 3 \times 10^{-3}\text{cm}$.

O coeficiente de difusão D dá uma medida da dispersão das partículas dissolvidas no fluido como conseqüência das colisões moleculares. Quanto maior este coeficiente, mais facilmente os íons são transportados no meio líquido quando submetidos ao mesmo gradiente de concentração. Portanto, se as características do fluido que constitui o sistema e taxa de reação forem mantidas fixas, os valores de corrente serão maiores em conformidade com o aumento do coeficiente de difusão. Além disso a corrente estacionária, como podemos ver na equação (3.4), é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão, dessa forma, devemos observar a separação dos platôs de corrente, conforme pode ser visto na figura (11). Outro ponto que pode ser destacado ao observarmos a figura (11) é que a corrente de pico fica mais acentuada conforme aumentamos o coeficiente de difusão. De fato, é natural que o aumento da mobilidade ofereça ao eletrodo uma maior quanti-

dade de partículas, alimentando as proximidades do eletrodo, de forma a incrementar a transferência de cargas, ainda que a taxa de reação permaneça fixa. Assim a curva vermelha na figura (11) apresenta maior pico de corrente.

3.1.2 Efeito da variação da constante de reação química

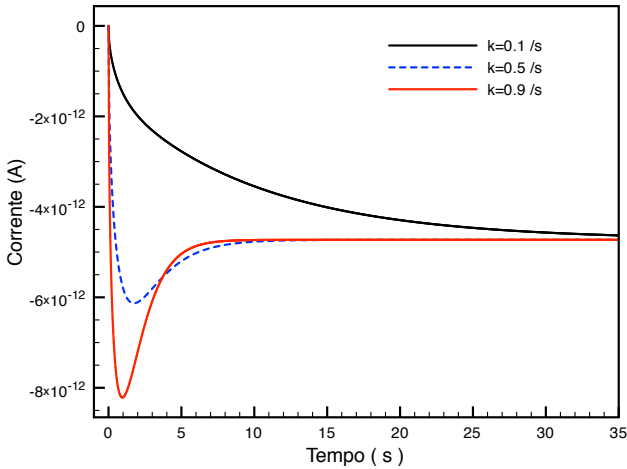


Figura 12: Transiente de corrente teórico obtido a partir da equação (3.2) utilizando em cada curva um k diferente. Os demais parâmetros que compõem a equação foram tomados $R = 3,00 \times 10^{-5}$ cm e $h = 3 \times 10^{-3}$ cm, $D = 1 \times 10^{-6}$ cm²/s.

A reação de redução das espécies iônicas é responsável pelo crescimento dos depósitos, e em nossa descrição, ela é quantificada pela constante de reação k . Basicamente k determina a taxa com que a concentração na interface cai até seu valor de equilíbrio $c = 0$ sobre a superfície do eletrodo. A magnitude de k é controlada pela reação química, de forma que se favorecermos a reação química, por exemplo, aumentando o potencial elétrico a que está submetido a célula, a queda de concentração na interface se tornará mais acentuada nos instantes iniciais, e o sistema tenderá a ir mais rapidamente para um estado controlado apenas por difusão. Por outro lado, quando k decresce a cinética

de reação torna-se mais lenta e começa, cada vez mais, a competir pelo controle do processo global. Na figura (12) apresentamos os transientes de correntes obtidos a partir da equação (3.2) onde evidenciamos três perfis de corrente, com formas determinadas pela magnitude de k .

O primeiro ponto importante a ser destacado é que a corrente estacionária não depende da magnitude da constante reativa, como pode ser visto na equação (3.4). Fato que podemos verificar na figura (12) que evidencia, para tempos suficientemente grandes, o colapso de todas as curvas em um único valor de corrente. Outra característica importante pode ser visualizada nessa figura; o pico de corrente é fortemente influenciado pelo valor do parâmetro k . Podemos observar que a curva correspondente a $k = 0.1/s$ não apresenta um pico de corrente. Isto decorre do fato da constante de reação ser suficientemente pequena tornando a reação o processo de cinética mais lenta e escravizando a difusão, e portanto regulando a dinâmica global. À medida que a concentração diminui lentamente o sistema relaxa e uma nova configuração é construída rapidamente pela difusão. Assim somente a cinética de reação (mais lenta) governa o fenômeno durante todo o tempo de observação. À medida que k cresce a cinética reativa de fato supõe o consumo de grandes quantidades de íons que estão disponíveis na interface, registrando-se assim um grande fluxo de carga. Sob estas circunstâncias podemos ver a formação de um pico de corrente mais acentuado no regime transiente do que aqueles evidenciados a menores valores de k . Na figura (12) podemos observar este fato comparando as curvas correspondentes a $k = 0.1/s$ e $k = 0.9/s$.

3.1.3 Dimensões da Cavidade

Até aqui vimos que os transiente de corrente são fortemente afetado pelos parâmetros que determinam as dinâmicas reativas e difusivas do sistema. Contudo, o comportamento da corrente elétrica também é influenciado pelas dimensões da cavidade que estamos adotando. As dimensões da cavidade são determinadas por dois parâmetros, R o raio da cavidade, e h que determina o comprimento máximo da camada de difusão.

A espessura da camada de difusão afeta diretamente a magnitude da corrente estacionária, como pode ser visto pela equação (3.4). No estado estacionário, a distância entre a extremidade da camada de difusão, que funciona como indicador da localização de uma fonte inesgotável de íons, e o substrato não muda mais. Assim, como mostra

a equação (3.4), devemos esperar um platô de corrente mais intenso conforme diminuimos esta distância, pois aproximamos a fonte da superfície reativa. Isto de fato pode ser verificado na figura (13) quando apresentamos os transientes de correntes obtido pela atribuição de três diferentes valores para o parâmetro h .

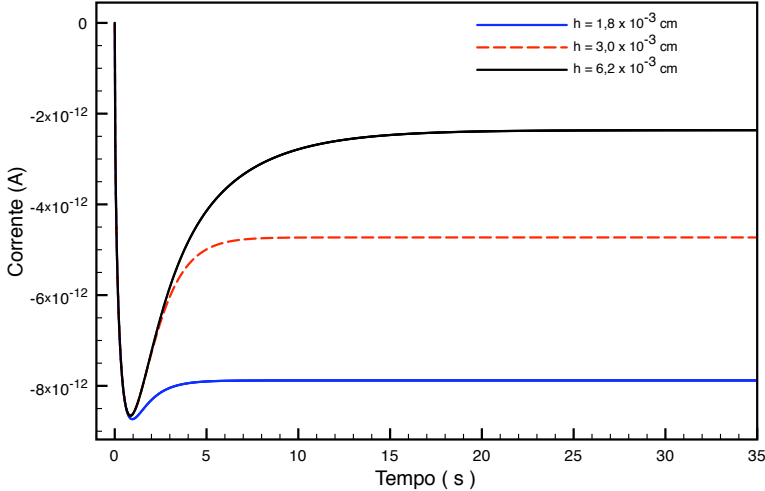


Figura 13: Transiente de corrente teórico obtido a partir da equação (3.2) utilizando em cada curva valor diferente para a espessura da camada de difusão h . Os demais parâmetros que compõem a equação foram tomados $R = 3,00 \times 10^{-5} \text{cm}$, $k = 0.89 \text{s}^{-1}$ e $D = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$.

Na figura (13), podemos observar que h não afeta a magnitude do pico de corrente e tão pouco sua localização temporal. O pico de corrente é estabelecido logo nos instantes iniciais, e é uma manifestação física das propriedades da interface. Portanto é natural que não exista influência da espessura da camada de difusão, porque por mais que íons estejam sendo consumidos na interface é necessário um tempo relativamente grande para que o gradiente de concentração afete as regiões mais afastadas do substrato.

Por outro lado, quando se estabelece a corrente estacionária, a cinética reativa já deixou de ser a dinâmica reguladora do processo. Portanto, são as propriedades da solução (concentração iônica, difusividade, número de carga) que determinam o platô de corrente es-

tacionária. A equação (3.4) apresenta apenas parâmetros ligados ao transporte de partículas por difusão, demonstrando que é a difusão quem governa o sistema em seu estado estacionário. Além disso, a equação mostra que a corrente estacionária é inversamente proporcional à espessura da cavidade. Isto significa que uma cavidade mais alongada deve registrar uma corrente estacionária de menor magnitude. Esta característica do sistema pode ser visualizada na figura(13) onde podemos verificar que os platôs de corrente estacionária ficam separados se mudarmos o comprimento da camada de difusão. Contudo, não são observadas variações significativas na corrente de pico.

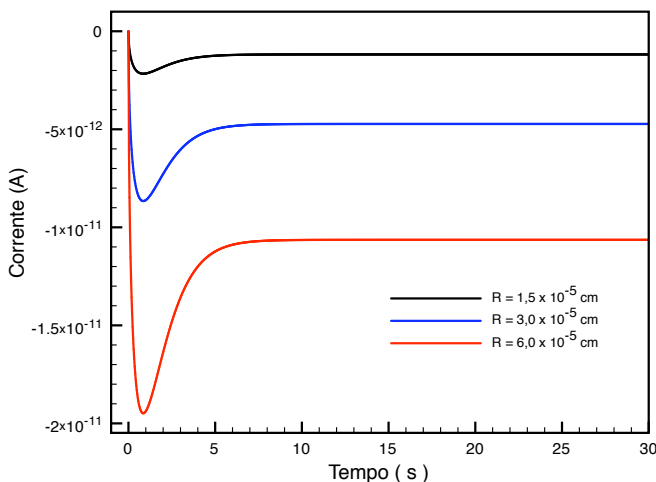


Figura 14: Transiente de corrente teórico obtido a partir da equação (3.2) utilizando em cada curva uma cavidade com raio diferente. Os demais parâmetros que compõem a equação foram tomados $k = 0.89\text{s}^{-1}$ e $D = 1 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$

O raio da cavidade cilíndrica, R , determina a área da superfície eletroativa (do eletrodo). Portanto, é um parâmetro que afeta a corrente elétrica durante todo o intervalo de observação do experimento, pois o aumento da área eletroativa acarreta um incremento da corrente elétrica registrada no experimento. O aumento da área eletroativa determina que a quantidade de íons acessíveis à reação química junto ao eletrodo seja maior, tendo em vista que mantemos fixa a concentração

inicial de íons. A figura (14) mostra também que a corrente estacionária se torna mais intensa quando o raio da cavidade é aumentado, corroborando a previsão teórica obtida através da equação (3.4).

3.2 CAVIDADE CILÍNDRICA COM PAREDES PERMEÁVEIS

Os resultados discutidos até aqui descrevem o transporte difusivo no interior de uma cavidade cilíndrica com paredes impermeáveis. A descrição que desenvolvemos a seguir, em que a parede lateral da cavidade é permeável, é relevante no estudo da passagem de partículas por estruturas tubulares em escalas diminutas. Contudo, veremos que apenas a inclusão do transporte por difusão é insuficiente para reproduzir o comportamento observado na passagem de matéria através de um meio poroso sob condições eletroquímicas, que se constitui no tema central desta tese. Entretanto, ainda que a permeabilidade da parede não resolva, por si só, o problema de uma adequada descrição do sistema poroso, é necessário incluí-la.

Um sistema onde a cavidade possui paredes rígidas e semi permeáveis submetidas a um fluxo constante (de entrada ou saída) de partículas não descreve nenhuma situação eletroquímica real da qual tenhamos conhecimento. Contudo, em um contexto mais amplo, esta situação pode descrever por exemplo, o processo de troca de gás que promove a oxidação em capilares sanguíneos ou o transporte de neurotransmissores em um tecido cerebral (NICHOLSON, 2001). De toda forma, a introdução da permeabilidade é fator que atribui ao modelo a potencialidade necessária para descrever sistemas complexos, onde diversos mecanismos concorrem para definir o processo de migração das espécies como acontece no caso em que a deposição eletroquímica se processa após passagem através de matrizes porosas.

A condição de permeabilidade na superfície lateral é introduzida em nosso modelo através da condição de contorno de Neumann. De fato, a condição de contorno define o fluxo de massa na extremidade lateral da cavidade, já que a derivada em relação a variável radial é apresentada através da expressão:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R} = -\alpha c_b(1 - e^{-\nu t})g(z).$$

Nesta condição de contorno foi introduzida a função $g(z)$, que define a distribuição de fluxo ao longo do eixo z . Estamos admitindo que a geometria das esferas provoca uma distribuição não homogênea

no fluxo de partículas através da superfície lateral da cavidade. A função $g(z)$ pode, em princípio, assumir a forma de qualquer função contínua da variável z .

O caso mais simples que podemos explorar, em se tratando de uma cavidade com paredes rígidas semi permeáveis, é admitir que existe um fluxo contínuo (exceto por um controlável intervalo transiente) distribuído de maneira uniforme ao longo do eixo z . Em nossa descrição este comportamento é alcançado fixando $g(z)$ como uma constante de valor qualquer. A magnitude dessa constante define também a intensidade do fluxo na superfície lateral. Contudo, a fim de não introduzirmos um novo parâmetro em nossa descrição, vamos adotar um $g(z)$ que resulte em uma distribuição de magnitude próxima a unidade, de modo que assim especificamos a magnitude do fluxo lateral através do parâmetro α . O sentido do fluxo é determinado pelo sinal deste parâmetro, tal que o ingresso de matéria na cavidade é alcançado considerando $\alpha < 0$, enquanto que $\alpha > 0$ implica situação onde partículas saem da cavidade através da superfície lateral.

Considerar $\alpha \neq 0$ na equação que descreve a corrente corresponde a adicionar um termo nesta equação. Este termo caracteriza justamente o fluxo devido à entrada e/ou saída através da face lateral da cavidade

$$I(t) = -\bar{z}FD\frac{\pi R^2 c_b}{h} \left((1 - e^{-kt}) + 2k \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\frac{e^{-D\lambda t} - e^{-kt}}{\lambda D - k} \right] \right) \\ - \bar{z}FD\frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} -g_n \omega_n \left[-\frac{e^{-D\lambda t} - 1}{\lambda D} + \frac{e^{-\lambda D t} - e^{-\nu t}}{\lambda D - \nu} \right]. \quad (3.5)$$

Nesta equação a função $g(z)$ não aparece explicitamente, mas sim g_n que é sua transformada de Fourier seno, conforme evidenciado pelas equações (2.6) e (2.27), que apresentamos no capítulo anterior. No caso em que o fluxo é uniforme, g_n se resume a integração da auto função e possui resultado conhecido

$$g_n = \int_0^h g(z) \varphi_n(\omega_n z) dz = \int_0^h \sin\left(\frac{n\pi z}{h}\right) dz = \frac{(-1)^n - 1}{-\omega_n}. \quad (3.6)$$

Ainda que exista um fluxo contínuo de espécies cruzando a superfície lateral da cavidade e sendo garantido que esse fluxo não é desproporcionalmente intenso, o sistema atinge o estado estacionário se

observamos o experimento por um tempo suficientemente grande. Portanto, tomando o limite $t \rightarrow \infty$ na equação (3.5) obtemos

$$I_{\text{sta}} = \lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(1 + \frac{4D\alpha}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n - 1}{\lambda_n D} \right). \quad (3.7)$$

A soma envolvida na equação é conhecida, e resulta em uma constante igual a $-h^2/4D$. Portanto podemos expressar a corrente estacionária quando a cavidade se encontra sob um regime tal que o número de espécies consumidas na superfície eletricamente ativa se iguala ao número de partículas que ali chegam

$$I_{\text{sta}} = -\bar{z}FD \frac{\pi R^2 c_b}{h} \left(1 - \frac{h^2 \alpha}{R} \right). \quad (3.8)$$

Nessa descrição a escolha dos parâmetros tem um papel fundamental na obtenção de resultados que correspondam à realidade física. Neste sentido, a corrente estacionária é uma ferramenta que auxilia nesta tarefa. Na equação (3.4), a razão $h^2 \alpha / R$ expressa o efeito de um fluxo de partículas através da parede lateral da cavidade sobre a corrente estacionária. Essa contribuição deve representar apenas uma pequena perturbação se quisermos trabalhar sob condições de fluxo laminar. Assim, os parâmetros devem ser escolhidos de forma que a razão $h^2 \alpha / R$ seja um número menor do que a unidade. Uma vez que os parâmetros geométricos $h = 0.003\text{cm}$ e $R = 3 \times 10^{-5}\text{cm}$ estão fixados pelas dimensões características do sistema. Portanto α deve ser ajustado em valores não superiores a $10/3$ para que esta condição seja respeitada.

Para estudar o comportamento qualitativo da corrente elétrica, utilizamos o procedimento idêntico ao desenvolvido no caso em que a cavidade é constituída por paredes impermeáveis. Analisamos apenas o comportamento da função

$$\begin{aligned} \psi(t) = & -(1 - e^{-kt}) - 2k \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\frac{e^{-D\lambda t} - e^{-kt}}{\lambda D - k} \right] \\ & - \left(\frac{4D\alpha}{R} \right) \sum_{n=1}^{\infty} -g_n \omega_n \left[-\frac{e^{-D\lambda t} - 1}{\lambda D} + \frac{e^{-\lambda D t} - e^{-\nu t}}{\lambda D - \nu} \right]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Na figura (15) apresentamos as curvas obtidas a partir da equação (3.9), quando consideramos três casos distintos. A curva central ex-

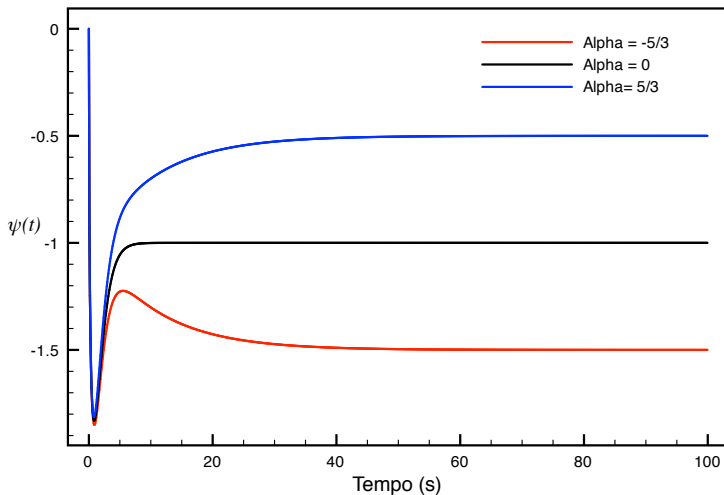


Figura 15: Função $\psi(t)$ obtida a partir da equação (3.9), assumindo. $R = 3,00 \times 10^{-5}$ cm, $D = 1,00 \times 10^{-6}$ cm²/s, $k = 1$ s⁻¹, $h = 3,00 \times 10^{-3}$ cm.

pressa os resultados da situação correspondente ao caso onde as paredes da cavidade são impermeáveis. A curva em azul, mostra os resultados quando consideramos a saída de matéria desde o volume da cavidade até o meio externo ao longo da superfície lateral. Por fim, a curva em vermelho representa um sistema onde admitimos a entrada de espécies através da face lateral da cavidade. A magnitude de α foi escolhida de forma que o fluxo lateral define a corrente estacionária, que agora estabiliza em tempos muito maiores em que aqueles necessários para os casos em que a parede é impermeável.

O caso em que α assume um valor positivo significa que existe matéria deixando a cavidade através da face lateral. Portanto a corrente elétrica medida é menor do que aquela obtida no caso de paredes impermeáveis. Por outro lado se o sinal de α é negativo, existe matéria chegando à interface após ingressar através da superfície lateral da cavidade isto resulta em um acréscimo de partículas ao volume do cilindro de referência, em consequência a concentração de espécies reativas, nas proximidades do eletrodo, aumenta e portanto a corrente elétrica medida na interface é maior do que aquela verificada no caso impermeável,

mantidas fixas as demais condições.

Na figura (15) pode-se verificar que o pico de corrente não é afetado pelo comportamento do parâmetro α . A razão para esta evidência está no fato de que o pico de corrente se manifesta em um intervalo de tempo muito menor do que o necessário para a troca de partículas com o meio externo, pois $(1 - e^{-\nu t}) \ll 1$, e também porque nestes instantes iniciais somente os íons que estão junto ao eletrodo contribuem para a corrente, determinando seu pico. Por exemplo, na figura (15) o pico de corrente localiza-se em torno de 1s, sendo que neste intervalo de tempo o fluxo devido a entrada/saída através da superfície lateral é da ordem de 10% do seu valor máximo e portanto muito pouco significativo. A influência da entrada/saída de matéria pela parede lateral só é significativa em tempos posteriores quando $(1 - e^{-\nu t}) \sim 1$.

A figura (15) apresenta ainda outro resultado interessante. Existe uma diferença significativa no comportamento das curvas quando consideramos a entrada ou saída de matéria. A resposta que o sistema fornece sob as condições de entrada e saída não são simplesmente simétricas. O comportamento das curvas em si é bastante distinto e particularmente interessante quando consideramos a entrada de matéria. Nessa situação é possível observar um ponto mínimo de corrente, que se manifesta antes do sistema atingir a corrente estacionária. Isto ocorre devido ao fato do fluxo de partículas, que ingressa na cavidade, estar reforçando a corrente originária do processo natural de difusão. Contudo, o fluxo de ingresso de partículas não se estabelece instantaneamente. Para que o fluxo na lateral desprenda de zero até atingir seu valor máximo é necessário um intervalo de tempo suficientemente grande para que $(1 - e^{-\nu t}) \sim 1$, como já adiantamos.

3.2.1 $\alpha > 0$; partículas fluem para o meio externo

Tomar o parâmetro $\alpha > 0$ torna possível que as partículas que se encontram no interior da cavidade, possam eventualmente migrar para o meio exterior cruzando a superfície lateral que define o limite da cavidade que contém a solução eletrolítica. A quantidade de partículas que executa este tipo de movimento é determinada pela magnitude de α , que quantifica a perda de partículas que poderiam reagir na superfície eletrizada e no entanto são perdidas para o meio externo. Na figura (16) apresentamos os transientes de correntes fornecidos pela equação (3.5) examinando apenas valores positivos para α .

Podemos observar na figura (16) a separação dos platôs de cor-

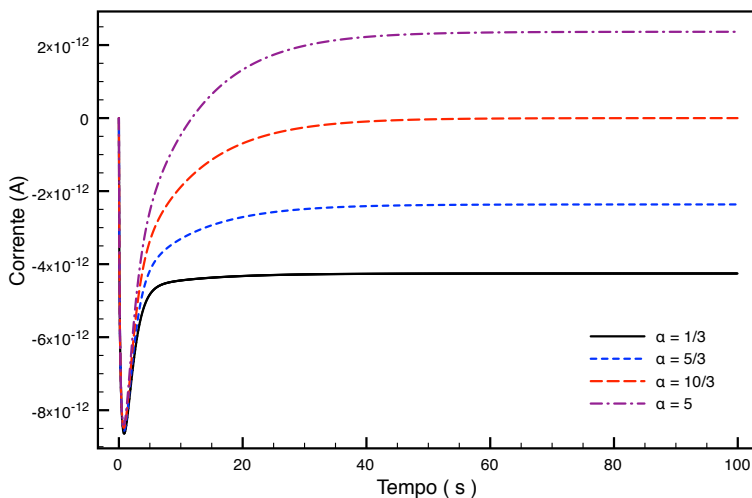


Figura 16: Transiente de corrente teórico obtido a partir da equação (3.5) utilizando em cada curva uma magnitude diferente para o parâmetro α . Os demais parâmetros que compõem a equação foram tomados $R = 3,00 \times 10^{-5}$ cm, $k = 0.89\text{s}^{-1}$ e $h = 3 \times 10^{-3}$ cm.

rente, em obediência a equação (3.4) que define a corrente estacionária como função linear de α . A figura mostra também que a escolha de $\alpha = +10/3$ é suficiente para que a corrente estacionária seja nula. Nessa situação, limite, verificamos que, a partir daí, qualquer acréscimo de valor atribuído a α produz resultados que perdem significado físico, já que o fluxo de matéria deixando a cavidade seria tão intenso que esgotaria a disponibilidade de íons juntos ao eletrodo. Uma situação que ultrapassa o que é fisicamente aceitável está apresentada pela curva correspondente a $\alpha = 5$ onde verificamos uma inadmissível inversão no sinal da corrente. Para esta curva observamos que passado alguns instantes a corrente elétrica muda de sinal assumindo valores positivos o que é inconsistente do ponto de vista físico, uma vez que o potencial elétrico a que está submetido a célula eletroquímica é mantido fixo.

3.2.2 $\alpha < 0$; Partículas são adicionadas à Cavidade

O ingresso de partículas na cavidade oriundas do meio externo, é admitido em nosso modelo ao assumirmos a possibilidade de valores negativos para α . Vale ressaltar que na aproximação que estamos considerando o ingresso de partículas se dá de maneira uniforme ao longo da superfície lateral da cavidade e tende a aumentar a concentração de íons no meio líquido. Portanto, é natural que verifiquemos o registro de uma corrente elétrica mais intensa na interface, se compararmos este caso com o estudo que desenvolvemos ao considerar a cavidade limitada por paredes impermeáveis.

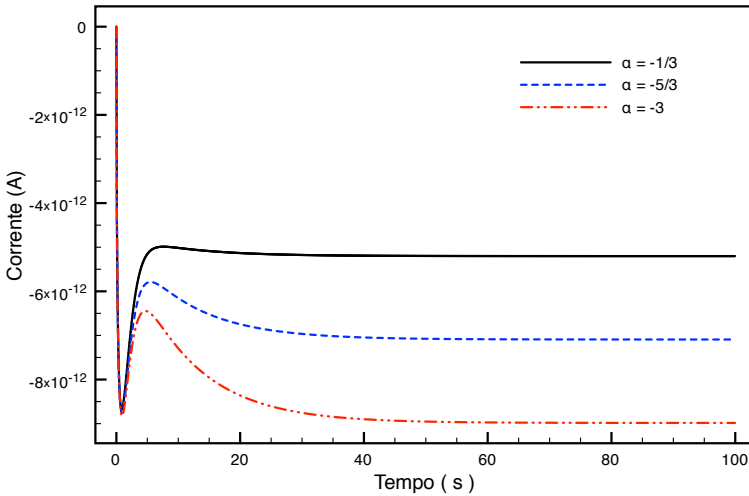


Figura 17: Transiente de corrente teórico obtido a partir da equação (3.5) utilizando em cada curva uma magnitude diferente para o parâmetro α . Os demais parâmetros que compõem a equação foram tomados $R = 3,00 \times 10^{-5}$ cm, $k = 0.89$ s $^{-1}$ e $h = 3 \times 10^{-3}$ cm.

A figura (17) apresenta os transientes de corrente quando atribuímos diferentes valores, negativos, para o parâmetro α . Note que α novamente não afeta o pico de corrente devido às razões já discutidas ao analisarmos o caso $\alpha > 0$, que permanecem válidas quando $(1 - e^{-\nu t}) \ll 1$. Quando o sistema atinge seu estado estacionário fica explícita a se-

paração dos platôs de corrente, em obediência aos diferentes valores atribuídos ao parâmetro α .

A permeabilidade das paredes, que permite o ingresso de partícula no interior da cavidade, afeta principalmente o valor da corrente estacionária. Portanto, se o fluxo lateral se torna intenso, conforme aumentamos o valor de α , podemos observar um comportamento que se diferencia dos resultados padrões obtidos no caso do cilindro impermeável. O aumento de α provoca o surgimento de um segundo pico de corrente, que agora indica um ponto de mínimo para a corrente. Novamente, este efeito está ligado ao tempo decorrido até o instante em que a taxa de ingresso de matéria através da superfície lateral se torne constante. Enquanto não significativa, a corrente evolui para o estado estacionário característico de uma cavidade limitada por paredes impermeáveis, porém, a partir do momento que o fluxo lateral atinge seu valor máximo, o sistema é forçado a registrar uma nova contribuição para a concentração de íons, que aumenta de forma a forçar uma redefinição do valor de corrente estacionária, mais intenso que no caso impermeável. Por isso, a corrente volta a aumentar em intensidade até que se atinja o novo valor de corrente estacionária, correspondente à nova situação.

3.2.3 O parâmetro ν e o fluxo lateral transiente

Além de α , existe um segundo parâmetro de interesse quando estamos estudando o caso de paredes semi permeáveis. Trata-se do parâmetro ν , que é introduzido para garantir a consistência matemática das condições de contorno lateral com a condição inicial. A consistência das condições de contorno é obtida através da função $(1 - e^{-\nu t})$. Esta função é responsável por anular o fluxo lateral no instante inicial, garantindo a homogeneidade da solução no interior da cavidade quando $t = 0$. O tempo decorrido para o fluxo lateral sair de zero chegando ao valor máximo é controlado pela magnitude de ν , de forma que quando aumentamos ν tornamos mais breve este intervalo de tempo.

O efeito que ν tem sobre os transientes de corrente fica evidente quando consideramos a entrada de matéria na cavidade cilíndrica. O comportamento pode ser visto na figura (18) onde podemos notar a presença de um ponto de mínimo para a corrente, que se torna mais definido conforme aumentamos a magnitude do parâmetro ν . Na figura, a curva correspondente a $\nu = 0.01/s$ provoca um aumento mais lento da corrente em comparação com as demais, e a corrente nesse

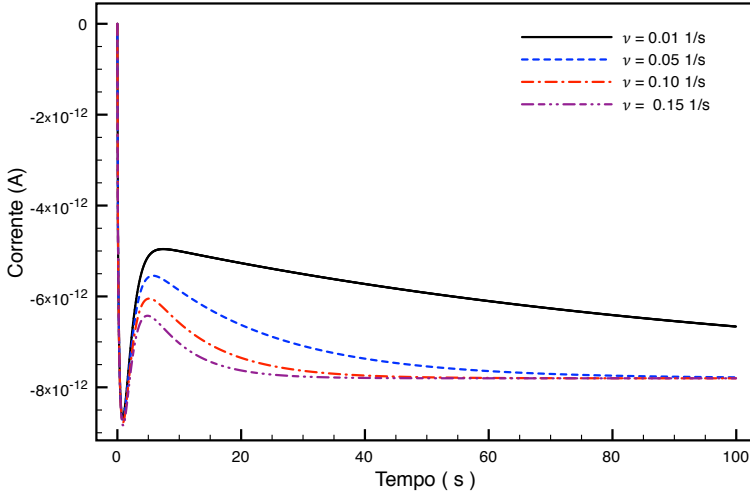


Figura 18: Transiente de corrente teórico obtido a partir da equação (3.5) utilizando em cada curva uma magnitude diferente para o parâmetro ν . Os demais parâmetros que compõem a equação foram tomados $R = 3,00 \times 10^{-5}$ cm, $k = 0.89$ s $^{-1}$ e $h = 3 \times 10^{-3}$ cm e $\alpha = 8/3$

tempo de observação não chega a alcançar o platô definido pelos demais parâmetros. Entretanto, se registrarmos a corrente elétrica para um tempo suficientemente grande é possível observar que todas as curvas convergem para um mesmo valor de corrente estacionária.

3.3 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

A estrutura matemática do modelo que construímos no capítulo anterior, e que acabamos de explorar para o caso de uma cavidade cilíndrica circular reta, pode também ser tratada através de um procedimento numérico, de forma que podemos obter a solução para o problema de valor inicial e contorno aplicando um algoritmo apropriado para resolver equações diferenciais parciais. Para alcançar este objetivo podemos utilizar diferentes métodos numéricos. Em nossa descrição optamos por utilizar um procedimento chamado de método de elementos finitos. A escolha desta técnica se deve, em parte, pela facilidade

com que podemos modificar a região de domínio da equação diferencial, assim como a adaptação de diferentes tipos de condições de contorno ao sistema. Uma outra razão para a adoção de tal método foi termos à disposição uma ferramenta computacional capaz de implementar toda a física do problema sem a necessidade de descrever todo o algoritmo para as diferentes combinações de geometria e condições de contorno que testamos.

A ferramenta computacional que utilizamos para implementar o método de elementos finitos ao tratamento de nosso problema foi o software FlexPDE. Este software utiliza um código interno baseado no método de elementos finitos aliado a uma técnica de refinamento através de um gerador de *mesh* adaptativo que permite encontrar a solução com uma precisão tão boa quanto seja desejável. Além disso com essa ferramenta, é possível configurar o domínio de solução com bastante facilidade o que nos permitiu explorar uma grande diversidade de formas para a cavidade onde ocorre o transporte por difusão. Nesta seção vamos abordar os resultados obtidos através do procedimento numérico, com o objetivo de corroborar a solução analítica obtida através do método de variação dos parâmetros para o caso de um cilindro circular reto desimpedido de obstáculos. Outras geometrias que exploramos para a cavidade podem ser vistas no apêndice B.

A solução analítica, que derivamos no capítulo anterior é uma função constituída por uma série convergente. Dada a complexidade desta série é improvável tomar uma prova analítica, além da que já utilizamos, para provar que a solução encontrada realmente satisfaz a equação embora o procedimento matemático tenha sido efetuado de forma rigorosamente correta. Entretanto, existem alguns indícios que nos fornecem garantias de que o método empregado na solução da equação diferencial parcial está adequado. O primeiro desses indícios, é o fato de que os resultados obtidos estão de acordo com a natureza física do problema. O segundo foi apresentado no capítulo anterior, onde demonstramos que a solução da equação diferencial, satisfaz as condições de contorno formuladas. O terceiro indício é apresentando na figura (19) onde apresentamos simultaneamente os resultados analíticos e os obtidos através do método de elementos finitos. Na figura podemos ver um perfeito ajuste entre as duas soluções obtidas por métodos absolutamente distintos e independentes. Esta concordância entre os resultados diminui a necessidade de se obter uma maior comprovação da correção da solução analítica.

A figura (19) apresenta a solução quando consideramos a cavidade cilíndrica como impermeável. Isto é, a condição de contorno de

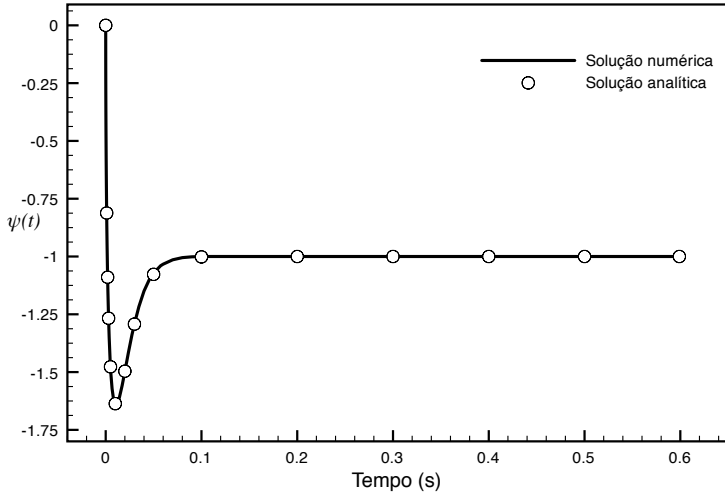


Figura 19: Comparação entre a solução numérica e analítica para o problema considerando uma cavidade cilíndrica impermeável.

Neumann na superfície lateral da cavidade é homogênea. Como vimos, este é o caso mais simples que podemos considerar em nosso modelo, nele apenas os mecanismos de reação e difusão estão presentes no processo, não há ingresso ou retirada de matéria do volume da solução. Portanto, da mesma forma verificamos o pico de corrente característico do regime transiente seguido do platô de corrente que evidencia o estado estacionário atingido pelo sistema.

A solução para o caso de uma cavidade impermeável é apreciavelmente mais simples do que a solução geral em que $\alpha \neq 0$. Portanto, é necessário que consideremos o caso em que a condição de contorno de Neumann é não homogênea na superfície lateral. De um ponto de vista fenomenológico, esta condição trata o caso onde a superfície lateral é semi permeável sendo possível o fluxo de entrada ou saída de partículas. A figura (20) nos mostra o comportamento do fluxo de partículas na base do cilindro quando permitimos que partículas vindo do meio exterior cheguem à cavidade por meio de sua superfície lateral. Novamente apresentamos tanto os resultado analíticos quanto os resultados gerados pelo algoritmo que utiliza o método de elementos finitos. Podemos observar na figura que o ajuste perfeito das curvas se mantém mesmo

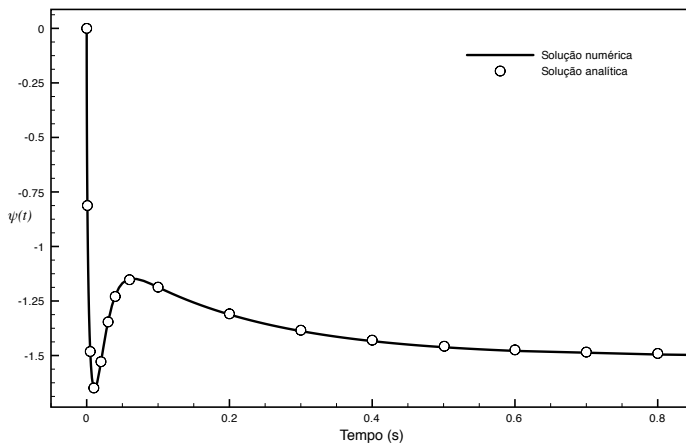


Figura 20: Comparação entre a solução numérica e analítica para o problema considerando uma cavidade cilíndrica semi permeável.

quando consideramos o caso mais geral do modelo. Evidenciando assim que o procedimento foi executado corretamente mesmo no caso onde consideramos a passagem de partículas através da superfície lateral da cavidade.

Os resultados numéricos desenvolvidos são complementares ao procedimento analítico. Uma vez que a solução numérica e analítica foram obtidas por métodos completamente independentes, e apresentam o mesmo resultado, é um indicativo de que os procedimentos foram executados de maneira correta. A solução desenvolvida através do método computacional possui algumas vantagens sobre a analítica, sobretudo pela facilidade de se modificar o formato da cavidade. Por meio da ferramenta computacional fomos capazes de antever os resultados do comportamento difusivo do sistema antes de obter a solução analítica. Por outro lado, a solução numérica está limitada a representações gráficas, de forma que não é gerada, em sua derivação, uma equação matemática que possa ser examinada, permitindo explorar assim a natureza física dos processos físico-químicos relacionados. Além disso, os métodos numéricos são bem mais limitados do que as soluções analíticas. De fato, existe no caso numérico, uma limitação sobre as dimensões físicas da cavidade que serve de domínio para a solução, de forma que precisamos regular as dimensões se quisermos obter uma solução dentro

de uma margem de erro aceitável. Outra dificuldade encontrada na solução computacional é a impossibilidade de inserir variáveis aleatórias nas equações. Característica essa que é essencial para a seqüência deste trabalho, que iremos discutir no próximo capítulo desta tese. Dessa forma, vamos trabalhar preferencialmente com a solução analítica, por sua generalidade, potência e elegância.

4 FLUTUAÇÕES ALEATÓRIAS E O EFEITO DA GEOMETRIA NO SISTEMA POROSO

No capítulo anterior descrevemos o processo de transporte de matéria através de uma cavidade cilíndrica reta. O problema proposto no capítulo 2 foi estruturado na forma de um problema de valor de contorno-inicial. Ainda no capítulo 2 derivamos a solução analítica deste problema, através do método de variação dos parâmetros, obtida de maneira exata, sem a necessidade de qualquer critério de aproximação. A solução foi apresentada através de uma série convergente de termos, a qual pode ser truncada sem que haja diferença significativa para a solução exata.

O processo foi descrito considerando-se, inicialmente, a superfície lateral da cavidade como sendo impermeável, situação representada através de uma condição de contorno de Neumann homogênea. A condição de impermeabilidade da cavidade mostrou a correspondência entre o modelo tridimensional cilíndrico que estamos descrevendo, e os modelos utilizados para descrever os processos de difusão em uma dimensão que desenvolvemos no passado (D'AJELLO, 2004; D'AJELLO; SCHERVENSKI, 2004). A segunda etapa do trabalho consistiu em admitir condição de permeabilidade para a cavidade. Esta condição foi implementada no modelo ao definirmos um valor constante para a condição de contorno de Neumann que opera sobre a variável r e especificada quando a coordenada assume o valor $r = R$, que identifica a superfície lateral da cavidade. Esta condição nos permitiu caracterizar o comportamento da corrente elétrica na interface reativa da cavidade quando esta recebe a injeção ou evasão de partículas, a uma taxa constante, em seu interior.

Através desta consideração estendemos a capacidade de descrição dos modelos em uma dimensão que desenvolvemos no passado, fazendo que a abordagem do fenômeno atenda a situações mais gerais em sistemas controlados por difusão. Esta generalização do modelo, representa um significativo avanço em nossa capacidade de descrição, e podemos estender as idéias que constituem nosso modelo para uma nova e ampla classe de sistemas físicos tridimensionais, que atendem às aplicações realísticas de pesquisa (YANG et al., 2010; OWEN, 1975; IJIMA et al., 1991).

Apesar do avanço obtido até agora, a descrição do transporte de matéria em uma matriz sólida com configuração porosa, ainda não foi desenvolvida. Este é o trabalho que desenvolveremos a seguir de forma

aproximada e como continuação daquele que até agora apresentamos.

Imaginando os processos físicos que ocorrem no sistema experimental podemos identificar certas características que podem nos orientar nessa descrição. Examinando a disposição de esferas sobre o substrato, devemos supor que a região próxima aos pontos de contato entre esferas de camadas diferentes deva permitir um fluxo maior de matéria que ingressa ou sai da cavidade, pois nesta região o volume ocupado pelos poros é maior e portanto existe aí uma quantidade maior de solução eletrolítica. Se considerarmos uma configuração com mais de uma camada de esferas, este comportamento se repete em períodos igual ao diâmetro das esferas. Dessa forma, a função $g(z)$, que mimetiza esta característica do sistema (que determina as regiões onde entram ou saem partículas), deve possuir o mesmo período apresentado na configuração experimental. Aqui ao invés de utilizar a especificação exata da distribuição do fluxo através da parede lateral da cavidade, iremos utilizar uma função matematicamente mais conveniente de forma a permitir que as integrais envolvidas se tornem solúveis, sem com isto perdermos generalidade na descrição. Para representar a distribuição de fluxo ao longo da superfície lateral da cavidade cilíndrica, que varia em função da distância à superfície reativa, tomamos a função $g(z)$ com a forma

$$g(z) = \begin{cases} \beta \cos^2\left(\frac{\pi z}{2m\Re}\right) & \text{se } 0 < z < 2m\Re \\ 0 & \text{se } 2m\Re < z < h \end{cases} .$$

Onde m é um número inteiro que representa a quantidade de monocamadas formadas por esferas dispostas sobre o substrato. Também nos limitaremos a considerar casos onde $\Re = R_o$. Além disso, é possível notar que consideramos o fluxo através da superfície lateral somente na região em que se acomodam as esferas. Acima da região que contém as esferas monodispersas a superfície lateral do cilindro é considerada impermeável visto que o espaço é desimpedido e um cilindro é suposto estar identificado a todos demais que com ele preenchem o espaço. Na figura (21) apresentamos um esquema que mostra o comportamento de $g(z)$ de acordo com o tamanho das esferas.

A expressão atribuída a $g(z)$ define o comportamento periódico para o fluxo de espécies que entram ou deixam a cavidade cilíndrica. É importante notar que o sistema continua apresentando simetria rotacional, e o cilindro ainda é não corrugado, ou seja, é um cilindro circular reto, uma vez que a função $g(z)$ determina o fluxo lateral mas não a geometria do cilindro. Além disso, $g(z)$ tem período igual a $2\Re$ o que corresponde ao diâmetro da esfera. Portanto, o fluxo máximo ocorre nas regiões próximas ao ponto de contato entre as esferas que

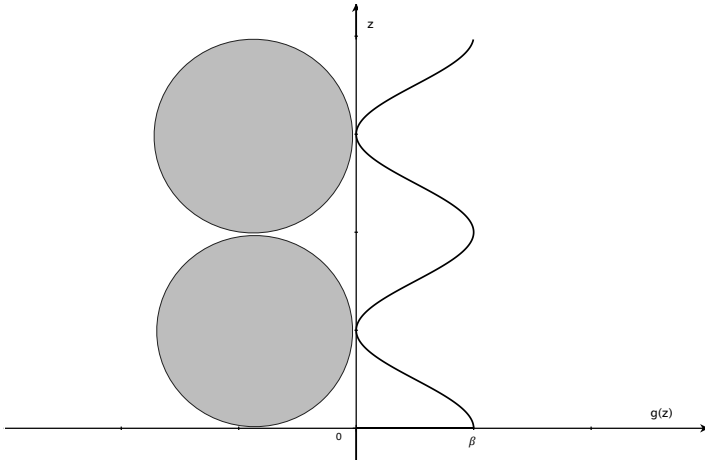


Figura 21: Representação da função $g(z)$ de acordo com a disposição de monocamadas de esferas coloidais.

chamaremos de pólos, e permanece nulo sempre que a coordenada z da cavidade coincidir com o equador de uma esfera. Deve-se notar que apesar da existência de um fluxo de partículas, através da superfície lateral, as paredes permanecem com sua estrutura geométrica reta, de forma que o fluxo apenas identifica as regiões onde a intensidade de partículas por unidade de área, por unidade do tempo, que ingressam ou saem da cavidade é maior ou menor.

Na equação (2.36) que define a corrente elétrica na célula eletroquímica, a função $g(z)$ não aparece explicitamente, contudo o termo g_n , presente no somatório, inclui esta função através da expressão

$$g_n = \int_0^h g(z)\varphi_n(z) dz. \quad (4.1)$$

Onde $\varphi_n(z)$ é uma autofunção da parte homogênea da equação, neste caso a função $g(z)$ é nula além da região compreendida pelas esferas, portanto, a integral deve ser calculada somente no intervalo $[0, 2m\mathfrak{R}]$.

Mesmo que consideremos a periodicidade do fluxo de partícula através da superfície lateral, nenhum efeito significativo é observado sobre os transientes de corrente. Em uma cavidade reta, onde não acontecem mudanças na geometria, um fluxo, ainda que periódico, apenas aumenta ou diminui a quantidade de íons disponíveis para a reação

química na superfície do eletrodo. A corrente elétrica não é alterada se a compararmos ao caso de fluxo homogêneo. De fato, ajustando os parâmetros, podemos mostrar que a corrente elétrica no caso da existência de um fluxo lateral periódico é capaz de reproduzir os resultados do fluxo homogêneo sobre a mesma superfície. Para descrever corretamente os processos que ocorrem durante a deposição de metais sobre um substrato recoberto por uma camada de esferas, devemos introduzir novos efeitos em nosso modelo.

4.1 EFEITO DO CRESCIMENTO DOS DEPÓSITOS SOBRE OS TRANSIENTES DE CORRENTE E O CILINDRO CORRUGADO

Um efeito que está presente na dinâmica do processo, e que ainda não consideramos, é o crescimento dos depósitos e a forma como este modifica a geometria da cavidade. O crescimento dos depósitos pode ser negligenciado quando tratamos com um cilindro circular reto, já que não há efeito significativo sobre as curvas de corrente, pois a geometria não muda à medida que a deposição evolui. No entanto, a situação se altera consideravelmente quando consideramos a deposição no cilindro corrugado ou no cilindro reto com $g(z)$ não constante. No caso do cilindro corrugado, caso que ainda não abordamos, o crescimento dos depósitos, preenchendo o espaço não ocupado pelas esferas e faz com que a área eletroativa disponível para a deposição também mude sistematicamente. Como podemos observar na figura (22) o raio da cavidade cilíndrica, que constitui o modelo neste caso, deixa de ser um cilindro circular reto, mas obedece uma regra que mimetiza a geometria sinuosa do poro. Diferentemente do caso do filme gerado sob eletrodo desimpedido com solução eletrolítica em espaço livre, quando os depósitos podem crescer livremente, a presença das esferas força o crescimento somente no espaço disponível entre as esferas. Portanto, a área eletroativa efetiva para a reação química, depende da espessura do depósito.

De um ponto de vista matemático, a introdução da dinâmica de crescimento dos depósitos requer uma nova solução para o problema de valor inicial e contorno apresentado no capítulo 2. A solução deve ser desenvolvida considerando a complexa geometria da cavidade conforme é mostrado na figura (22). Além disso, deve-se considerar o limite inferior da cavidade como uma fronteira móvel, de forma que a posição da interface reativa seja uma função do tempo. Todas estas considerações acrescentam dificuldade excessiva na resolução do problema,

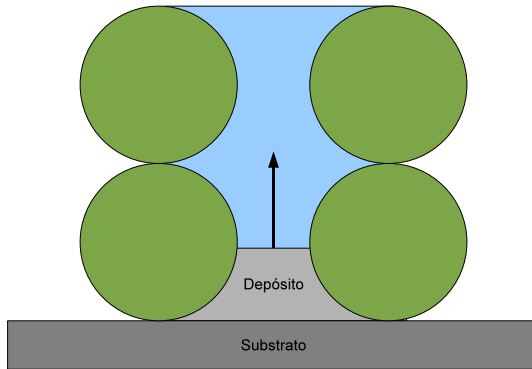


Figura 22: Ilustração do crescimento dos depósitos.

o que torna mais difícil a obtenção da solução analítica do problema sob estas circunstâncias, embora seja possível a solução desse problema mais geral, ele recai em uma classe de problemas matemáticos, conhecida como “de Stefan”, que não iremos tratar neste trabalho. Contudo, a solução analítica desenvolvida no capítulo 2 pode ser trabalhada de modo que em um processo de simulação represente a dinâmica de crescimento dos depósitos.

Uma alternativa para superar esta dificuldade consiste em executar um processo de simulação desenvolvida a partir da solução analítica dada pela equação (2.36). A equação(2.36) obtida para uma cavidade cilíndrica reta é válida para qualquer que seja o raio da cavidade. Portanto, podemos, em princípio supor que é possível calcular a corrente elétrica de deposição em um cilindro corrugado, fazendo variar a área da seção reta do mesmo a posteriori, i.e. assumindo que a área πR^2 que aparece como fator multiplicativo na expressão para a corrente, varie com o tempo, assumindo o valor correspondente a altura $z = z_d$ que identifica a localização da superfície dos depósitos. O processo aproximativo é então executado tomando-se, a cada intervalo de tempo discreto (definido arbitrariamente), um valor diferente para o raio da cavidade. Durante cada intervalo de tempo admitimos que houve um acréscimo na espessura do depósito, o que transfere a posição da superfície reativa para a coordenada $z + \Delta z$. Cada vez que tomamos

um acréscimo na coordenada da superfície reativa, ajustamos o raio da cavidade de acordo com a equação

$$R = \Re \left(1 - a \left(1 - \cos^2 \left(\frac{\pi z}{2\Re} \right) \right) \right). \quad (4.2)$$

Que podemos reescrever como

$$R = \Re \left(1 - a \sin^2 \left(\frac{\pi z}{2\Re} \right) \right). \quad (4.3)$$

Onde \Re é o raio da esfera, e a um parâmetro que determina o valor mínimo para o raio da cavidade corrugada. Utilizamos como padrão o valor $a = 0.25$. Escolha que fornece um raio máximo igual a \Re e um raio mínimo igual a $3\Re/4$, durante o tempo de deposição o raio oscila harmonicamente entre esses dois valores. A simulação utilizada não representa a solução analítica do problema com fronteiras móveis, contudo, através dessa consideração podemos reproduzir a geometria de um vaso corrugado como é mostrado na figura (23), com a expectativa de sua adequação quando o número de monocamadas for menor ou igual a 2.

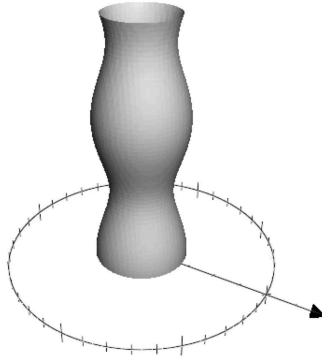


Figura 23: Vaso corrugado

Através do processo de simulação descrito acima podemos obter os transientes de correntes observados durante a deposição sobre um substrato coberto com uma monocamada de esferas. A figura (24)

mostra um transiente de corrente obtido sob estas circunstâncias. Na figura é possível observar como o transiente de corrente se modifica em comparação com aquele mostrado pela linha contínua, quando $\alpha = 0$ e que apresentamos na figura (17). Na figura (24) vemos que em torno de 55s é registrado um ponto de mínima corrente. Este tempo coincide com o tempo necessário para que a espessura do depósito seja tal que a superfície reativa se encontre nesse instante em $z = z_D = \mathfrak{R}$.

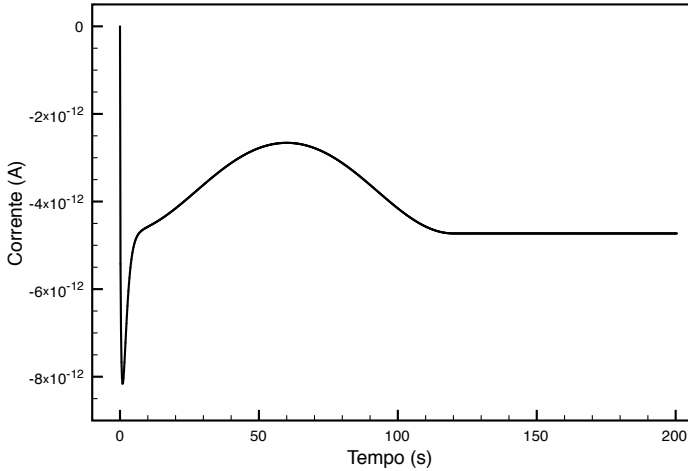


Figura 24: Transiente de corrente obtido a partir de uma cavidade com a forma de um cilindro corrugado, veja figura (23). A corrente elétrica registrada na base do cilindro assumindo $D = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, $k = 0,89 \text{s}^{-1}$, $\alpha = 0$, $h = 3 \times 10^3 \text{cm}$, $R = 300 \text{nm}$.

4.2 FLUTUAÇÕES ALEATÓRIAS

Um último aspecto, característico da realidade física do problema, necessita ser considerado. Trata-se da possibilidade de que, ao fluir em direção ao eletrodo, um elemento de volume que contenha partículas reativas, possa sair ou entrar no cilindro corrugado de referência que estamos a considerar.

Uma partícula que está nos limites da cavidade pode, por um movimento de natureza aleatória, ser transportada para fora dessa cavi-

dade e ir para uma outra, sua vizinha. Da mesma forma, uma partícula que se encontra junto a face da cavidade, porém externamente, pode ser injetada na cavidade por meio de movimentos aleatórios. Para descrever o comportamento desta dinâmica complexa, nós assumimos que o sinal e a magnitude de α são definidos através de um processo estocástico com média de ensemble nula. Vamos então, supor que as mudanças na intensidade e no sentido do fluxo através da superfície lateral da cavidade são determinados por meio de uma dinâmica de passeio aleatório. Para introduzir essa variação aleatória, utilizamos um algoritmo de Monte Carlo para gerar valores para α durante sua utilização na equação (3.5). Dessa forma, o sinal bem como a magnitude de α é atribuída de maneira aleatória, podendo representar uma situação onde partículas ingressam na cavidade (se $\alpha < 0$) ou deixam a cavidade para uma célula vizinha (se $\alpha > 0$).

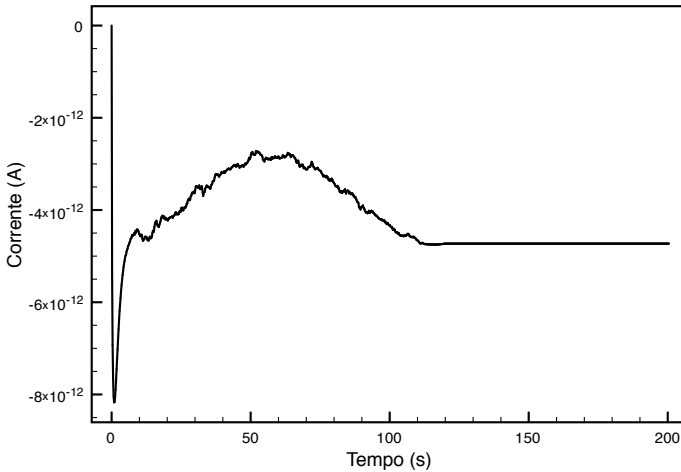


Figura 25: Transiente de corrente obtido a partir de uma cavidade com a forma de um cilindro corrugado com paredes permeáveis. A corrente elétrica registrada na base do cilindro assumindo $D = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, $k = 0,89 \text{s}^{-1}$, $\alpha_0 = 0$, $h = 3,00 \times 10^{-3} \text{cm}$, $\mathfrak{R} = 300 \text{nm}$ e um lateral definido através de uma dinâmica de passeio aleatório.

O procedimento é executado da seguinte forma: No instante inicial tomamos o valor de $\alpha = 0$, o qual é mantido durante um intervalo de tempo τ . Em $t_1 = t_0 + \tau$, α , é modificado assumindo valor $\alpha_1 = \alpha \pm \Delta\alpha$.

O sinal do incremento é atribuído de forma aleatória e assim define um novo valor para α . Este valor é então mantido por um outro intervalo τ e ao final deste, um novo incremento, de sinal aleatório, é acrescido ao valor anterior atribuído a α . Portanto tomando o valor $\alpha_2 = \alpha_1 \pm \Delta\alpha$. O procedimento se repete a medida em que escoo o tempo enquanto o transiente de corrente é registrado.

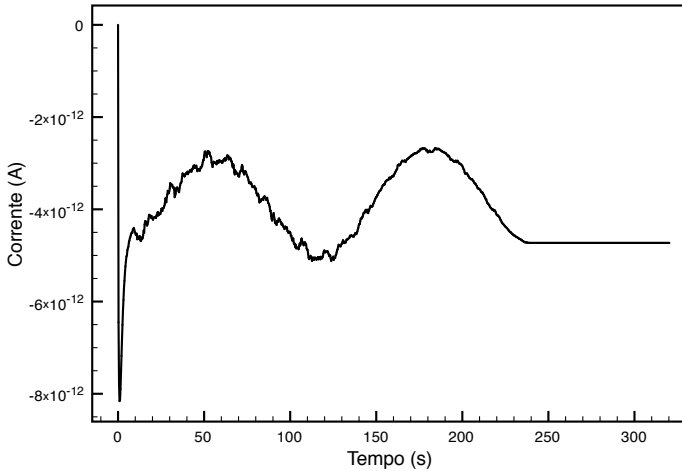


Figura 26: Transiente de corrente obtido a partir de uma cavidade com a forma de um cilindro corrugado mimetizando um sistema composto de duas monocamadas de esferas. A corrente elétrica registrada na base do cilindro assumindo $D = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, $k = 0,89 \text{s}^{-1}$, $\alpha_0 = 0$, $h = 3 \times 10^3 \text{cm}$, $\mathfrak{R} = 300 \text{nm}$.

A figura (25) exibe o comportamento da corrente elétrica quando implementamos α como variável aleatória para determinar a magnitude do fluxo de matéria na superfície lateral da cavidade. Podemos observar que durante o tempo necessário para que a espessura dos depósitos preencha uma esfera, $t = 110 \text{s}$, é o tempo em que as flutuações aleatórias afetam a corrente elétrica. As flutuações provocam na corrente elétrica um ruído aleatório durante o período em que o raio da esfera está variando. Após este período o sistema atinge o estado estacionário caracterizado pelo platô de corrente.

O procedimento é análogo quando consideramos mais de uma monocamada de esferas dispostas sobre o eletrodo. A figura (26) apre-

senta o transiente de corrente teórico quando registrada para duas monocamadas de esferas monodispersas sobre a superfície do eletrodo. Como existem dois instantes de tempo onde a área eletroativa é mínima, observa-se que a corrente apresenta não um, mas 2 pontos de mínimo na corrente elétrica.

Os transientes de corrente são sensivelmente alterados quando a deposição ocorre em amostras preparadas com esferas monodispersas de dimensões diferentes. Podemos verificar que conforme cresce o diâmetro das esferas, o pico de mínimo para a corrente elétrica é registrado durante um intervalo de tempo maior. Podemos verificar a correspondência deste comportamento observando a figura (27), onde apresentamos os transientes de corrente teóricos registrados para amostras com esferas de 3 raios diferentes. Para efeito de comparação apresentamos também o transiente de corrente para um filme compacto onde não há variações da área eletroativa.

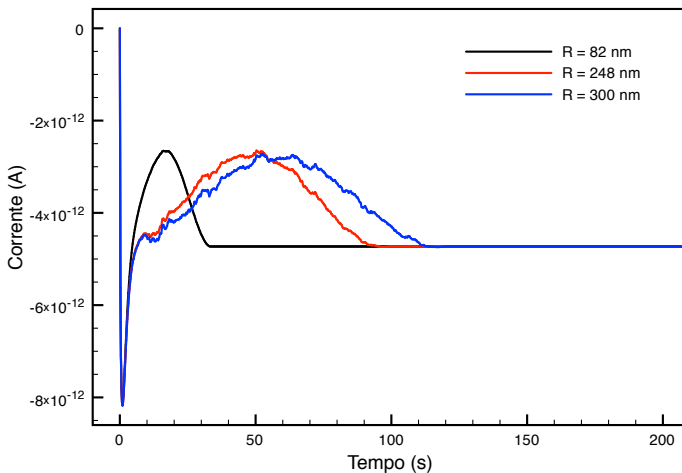


Figura 27: Transiente de corrente obtido a partir de uma cavidade com a forma de um cilindro corrugado, quando tomamos esferas com três diâmetros diferentes (veja legenda na figura). A corrente elétrica registrada na base do cilindro assumindo $D = 1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, $k = 0,89\text{s}^{-1}$, $\alpha_0 = 0$, $h = 3 \times 10^3 \text{cm}$, $R = 300\text{nm}$.

Antes de apresentar nossas conclusões é conveniente observar que a proposta de flutuação para o parâmetro α , não se resume à introdução

de irregularidades desnecessárias na curva de corrente. De fato o papel que essa flutuação desempenha só pode ser observado quando tivermos um número de monocamadas superior a 2. Explicamos. Até agora tratamos com um único cilindro corrugado. A corrente verificada em um experimento deve levar em consideração todos aqueles cilindros necessários para preencher o espaço delimitado pela célula eletrolítica. Ora em um caso, como aquele que tratamos, com uma ou duas monocamadas, é suficiente multiplicar a corrente de um cilindro por um número N , que representa a totalidade dos cilindros em uma amostra. É claro que este procedimento implica também na suposição de que o fluxo em cada cilindro não está correlacionado com o fluxo que se desenvolve em seus vizinhos. Esta é uma boa aproximação quando o número de monocamadas for um ou dois, mas para um sistema mais espesso isto não é verdade pois os cilindros passam a se correlacionar, com o comprimento de correlação sendo proporcional a α e obedecendo à estatística atribuída a sua flutuação. Dito isto podemos continuar.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho nos dedicamos à construção de argumentos que nos permitissem desenvolver o estudo de um sistema eletroquímico quando consideramos um eletrodo modificado. O ponto de partida dessa construção foi demonstrar que um sistema poroso ordenado pode ser representado por um conjunto de vasos cilíndricos com paredes permeáveis. A essa unidade primordial anexamos as características de um modelo limitado pelo transporte por difusão (D'AJELLO, 2004; D'AJELLO; SCHERVENSKI, 2004). Além disso, por tratar-se de um sistema tridimensional foi necessário adicionar outras condições de contorno de forma a reproduzir o sistema corretamente. Estas suposições exigiram o desenvolvimento de equações adequadas que levassem em conta o efeito da porosidade.

Para finalizar a apresentação e discussão deste trabalho vamos tentar situá-lo em relação aos demais modelos encontrados na literatura, salientando os pontos de diferenciação. Atualmente tem-se como consensual a concepção de que a deposição eletroquímica é um processo dinâmico que ocorre mediante um mecanismo de nucleação, seguido por um crescimento de núcleos controlado por difusão (HYDE; COMPTON, 2003). Um grande número de trabalhos se dedicou a descrever o processo de crescimento de um filme metálico sobre um eletrodo simples e não obstruído (SCHARIFKER; HILLS, 1981; HEERMAN; TARALLO, 1999; ABYANEH; FLEISCHMANN, 2002; MILCHEV, 1998; SANTOS et al., 2002), contudo, nenhuma destas descrições é diretamente aplicável à formação de um depósito estruturado. De fato, não temos notícia de qualquer modelo teórico que descreva a corrente elétrica de forma analítica para este tipo de deposição eletroquímica. As tentativas de modelagem deste tipo de problema se resumem a simulação em elementos finitos, para processos independentes do tempo (NEWTON et al., 2004), que visam estimar grandezas como a tortuosidade e a fração de volume ocupado. Neste aspecto nosso modelo se destaca, uma vez que somos capazes de fornecer uma expressão matemática para a corrente elétrica como função direta do tempo. Além disso, com a escolha adequada dos parâmetros o modelo fornece os transientes de corrente sem a necessidade da consideração de um coeficiente de difusão efetivo para o meio poroso, conforme o uso comum representado pela equação (1.5).

A segunda parte deste trabalho consistiu em associar a função corrente elétrica definida no capítulo 2, equação (2.39), a um processo de simulação que utiliza o método Monte Carlo. A combinação da

corrente elétrica produzida pelo processo de difusão com o trânsito pela superfície lateral definido aleatoriamente, se mostrou capaz de reproduzir as condições observadas quando o processo de deposição ocorre na base de um cilindro circular reto, desimpedido, mas com ingresso ou saída de matéria. Em outras palavras, o modelo sob estas circunstâncias, foi capaz de reproduzir o ponto de mínimo de corrente observado no transiente de corrente registrado no experimento, figura (5) no capítulo 1.

Não obstante a descrição qualitativa desse caso particular reproduzir o comportamento apresentado pelo sistema experimental, os resultados indicam que é necessário um refinamento do modelo para casos mais realísticos. Certas características apresentadas no sistema real ainda não são bem descritas com este modelo.

São muitas as possibilidades de aplicações da solução desenvolvida nesta tese. Como agora conhecemos uma expressão analítica para a corrente elétrica em uma cavidade cilíndrica, podemos adequar a solução obtida para que possamos descrever sistemas que apresentem simetria cilíndrica, tal como a produção de nanofios (MENKE et al., 2006; XIANG et al., 2008). Podemos também ajustar o modelo para descrever a passagem de partículas através de canais cilíndricos (ALLEN; MELCHIONNA; HANSEN, 2002). Em particular podemos enfrentar a questão da curva de corrente para sistemas compostos por diversas monocamadas, o que corresponde a um espaçamento da camada porosa e a inclusão de uma relação que correlaciona as chamadas unidades primordiais.

Uma outra extensão imediata para este trabalho consiste em introduzir um tratamento matemático mais formal no que concerne a consideração do efeito de geometria introduzido pela forma dos grãos (esferas) que determinam o sistema poroso. Lembramos que neste trabalho não obedecemos um rigor matemático a esse respeito. Seguindo a intuição simplesmente utilizamos a equação (2.39) rescrevendo a área da seção reta do cilindro reto πR^2 como $\pi \mathfrak{R}^2$ ou seja introduzimos desta forma a corrugação e a geometria dos poros. Embora aceitável a forma correta seria resolver o problema de Stefan associado. Este problema de Stefan nada mais é do que o problema definido pelas equações (2.1) e (2.2) mas com um contorno móvel, isto é, a altura que determina h , é móvel. Associado a isto está o problema da geometria que passa a ser adequadamente incluído na equação (2.21) se escrevemos como:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R} = -\alpha c_b(1 - e^{-\nu t})g(z). \quad (5.1)$$

Esta correção, que parece trivial, qualifica a solução analítica e assume rigor matemático do princípio ao fim. Resta lembrar que para resolver um problema do tipo de Stefan precisamos, além das condições de contorno e inicial, uma condição suplementar, aquela que oferece um “ansatz” para $h = h(t)$. Isto fica para ser discutido no futuro.

REFERÊNCIAS

- ABYANEH, M.; FLEISCHMANN, M. Extracting nucleation rates from current-time transients: comments on the criticisms of Fletcher on three papers published in this issue. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 530, n. 1, p. 108 – 118, 2002. ISSN 1572-6657. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072802009762>>.
- ALLEN, R.; MELCHIONNA, S.; HANSEN, J.-P. Intermittent permeation of cylindrical nanopores by water. *Physical review letters*, APS, v. 89, n. 17, p. 175502, 2002.
- ARMATAS, G. et al. Relationships among pore size, connectivity, dimensionality of capillary condensation, and pore structure tortuosity of functionalized mesoporous silica. *Langmuir*, ACS Publications, v. 19, n. 8, p. 3128–3136, 2003.
- AVINOAM, N.; M, P. L. Simultaneous intraparticle forced convection, diffusion and reaction in a porous catalyst. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 35–41, 1977.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. i general theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 7, p. 1103, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, v. 8, p. 212, 1940.
- BARD, A.; FAULKNER, L. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. [S.l.]: Wiley New York, 1980.
- BARTLETT, P. N.; BIRKIN, P. R.; GHANEM, M. A. Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, n. 17, p. 1671–1672, 2000.
- BARTLETT, P. N. et al. Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 3, p. 849–853, 2001.
- BERG, P.; MACGREGOR, J. *Elementary partial differential equations*. [S.l.]: Holden-Day, 1969.

BOCKRIS, J. *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area*. New York, USA: Plenum Press, 1973.

CHEN, Z. *Finite element methods and their applications*. [S.l.]: Springer, 2005.

COURANT, R. Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations. *Bull. Amer. Math. Soc.*, v. 49, n. 1, p. 23, 1943.

CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. [S.l.]: Clarendon press, 1979.

CROW, D. R. *Principles and applications of electrochemistry*. [S.l.]: CRC, 1994.

CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. [S.l.]: Cambridge university press, 1997.

D'AJELLO, P. Current–time and current–potential profiles in electrochemical film production.(i) current–time curves. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 573, n. 1, p. 29–35, 2004.

D'AJELLO, P. et al. The effects of temperature on current–potential profiles from electrochemical film production: A theoretical approach. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 53, n. 7, p. 3156–3165, 2008.

D'AJELLO, P.; SCHERVENSKI, A. Current–time and current–potential profiles in electrochemical film production.(ii) theoretical current–potential curves. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 573, n. 1, p. 37–42, 2004.

EINSTEIN, A. On the motion - required by the molecular kinetic theory of heat - of small particles suspended in a stationary liquid. *Annalen der Physik*, v. 17, p. 549–560, 1905.

EINSTEIN, A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. [S.l.]: Dover publications, 1956.

FICK, D. A. V. on liquid diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor & Francis, v. 10, n. 63, p. 30–39, 1855.

FISHER, A. *Electrode Dynamics*. 1996. [S.l.]: New York: Oxford University Press.

GARCÍA, P. D. et al. Quantum dot thin layers templated on zno inverse opals. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 18, n. 20, p. 2768–2772, 2006.

HEERMAN, L.; TARALLO, A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 470, n. 1, p. 70–76, 1999.

HYDE, M. E.; COMPTON, R. G. A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 549, p. 1–12, 2003.

IJIMA, S. et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, London, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

JACKSON, E.; HILLMYER, M. Nanoporous membranes derived from block copolymers: From drug delivery to water filtration. ACS Publications, 2010.

JIANG, P. et al. Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals. *JOURNAL-AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, ACS AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, v. 121, p. 7957–7958, 1999.

JOHNSON, C. *Numerical solution of partial differential equations by the finite element method*. [S.l.]: Dover Publications, 2009.

KARDESTUNCER, H.; NORRIE, D. *Finite element handbook*. [S.l.]: McGraw-Hill, Inc., 1987.

KIZIROGLOU, M. E. et al. Orientation and symmetry control of inverse sphere magnetic nanoarrays by guided self-assembly. *Journal of applied physics*, AIP, v. 100, n. 11, p. 113720–113720, 2006.

KRIEGER, I. M.; O'NEILL, F. M. Diffraction of light by arrays of colloidal spheres. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 90, n. 12, p. 3114–3120, 1968.

LEE, Y.-C. et al. Fabrication of 3d macroporous structures of ii-vi and iii-v semiconductors using electrochemical deposition. *Langmuir*, ACS Publications, v. 18, n. 25, p. 9942–9946, 2002.

MCLACHLAN, M. A. et al. Thin film photonic crystals: synthesis and characterisation. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 2, p. 144–150, 2004.

MENKE, E. et al. Lithographically patterned nanowire electrodeposition. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 11, p. 914–919, 2006.

MILCHEV, A. Electrochemical nucleation on active sites? what do we measure in reality? part i. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 457, n. 1, p. 35–46, 1998.

NEWTON, M. et al. Anisotropic diffusion in face-centered cubic opals. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 875–880, 2004.

NICHOLSON, C. Diffusion and related transport mechanisms in brain tissue. *Reports on progress in Physics*, IOP Publishing, v. 64, n. 7, p. 815, 2001.

O'BOCKRIS, J.; REDDY, A. *Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area, vol. 2*. New York, USA: Plenum Press, 1973.

OWEN, C. Two dimensional diffusion theory: cylindrical diffusion model applied to fluorescence quenching. *The Journal of Chemical Physics*, v. 62, p. 3204, 1975.

PHILIBERT, J. One and a half century of diffusion: Fick, einstein, before and beyond. *Diffusion Fundamentals*, v. 4, n. 6, p. 1–19, 2006.

RIBEIRO, M.; REGO, L.; D'AJELLO, P. Diffusion, reaction and forced convection in electrochemical cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Elsevier, v. 628, n. 1, p. 21–26, 2009.

SANTOS, M. et al. A simple model for roughening in the instantaneous electrodeposition process. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Elsevier, v. 308, n. 1, p. 313–324, 2002.

SAPOLETOVA, N. et al. Controlled growth of metallic inverse opals by electrodeposition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 47, p. 15414–15422, 2010.

SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Electrochemical kinetics at microscopically small electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 130, n. 0, p. 81 – 97, 1981. ISSN 0022-0728. <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072881803786>>.

SCHARIFKER, B.; HILLS, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 28, n. 7, p. 879–889, 1983.

SPADA, E. et al. Homogeneous growth of antidot structures electrodeposited on si by nanosphere lithography. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 103, n. 11, p. 114306–114306, 2008.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.

STRANG, G. Approximation in the finite element method. *Numerische Mathematik*, Springer, v. 19, n. 1, p. 81–98, 1972.

STRANG, W.; FIX, G. *Analysis of the finite element method*. [S.l.]: Prentice-Hall, 1973.

SUMIDA, T. et al. Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 17, p. 1613–1614, 2000.

VANMAEKELBERGH, D.; LILJEROTH, P. Electron-conducting quantum dot solids: novel materials based on colloidal semiconductor nanocrystals. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 34, n. 4, p. 299–312, 2005.

WANG, J. Nanomaterial-based electrochemical biosensors. *Analyst*, The Royal Society of Chemistry, v. 130, n. 4, p. 421–426, 2005.

WEEKES, S. M. et al. Macroscopic arrays of magnetic nanostructures from self-assembled nanosphere templates. *Langmuir*, ACS Publications, v. 23, n. 3, p. 1057–1060, 2007.

XIANG, C. et al. Lithographically patterned nanowire electrodeposition: a method for patterning electrically continuous metal nanowires on dielectrics. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 2, n. 9, p. 1939–1949, 2008.

YANG, G. A. O. S. M. Opal chips: vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 24, p. 2507–2508, 2000.

YANG, S. et al. Single-file diffusion of protein drugs through cylindrical nanochannels. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 7, p. 3817–3822, 2010.

ZIENKIEWICZ, O.; TAYLOR, R. *The Finite Element Method: Solid Mechanics*. [S.l.]: Butterworth-heinemann, 2000.

APÊNDICE A - Método de Elementos Finitos

Um problema físico matematicamente estruturado através de uma equação diferencial juntamente com suas condições de contorno, pode ser resolvido através de um método numérico. Um procedimento numérico de solução, consiste em transformar um problema com infinitos graus de liberdade em problema com um número muito grande, porém finito, de graus de liberdade, através de um processo de discretização. Uma alternativa ao tradicional método de diferenças finitas onde o operador diferencial é discretizado, o *método de elementos finitos* trabalha de forma tal que o domínio de solução é dividida em um grande número de elementos, e uma solução é ajustada para cada elemento.

O método de elementos finitos foi pela primeira vez introduzido por Courant em 1943 (COURANT, 1943) e desenvolvido ao longo dos anos por matemáticos e engenheiros como um método geral para resolver equações diferenciais parciais. O método apresenta algumas vantagens frente ao clássico método de diferenças finitas em especial a facilidade de manipulação das condições de contorno, domínios com geometria complexa, e propriedades físicas variáveis.

A clareza da estrutura e versatilidade do método de elementos finitos permite que se desenvolvam softwares com a proposta da implementação do algoritmo de solução para um problema previamente definido pelo usuário. No apêndice B apresentamos uma série de resultados obtido com esta ferramenta. Agora nos dedicamos a uma breve exposição do método e suas principais características. Apresentaremos também a aplicação do método na solução de um problema unidimensional com o intuito de ilustrar sua aplicação. O objetivo deste texto é ilustrar a aplicação e o funcionamento do método. A literatura apresenta uma série de referências onde o método é amplamente discutido (STRANG, 1972; STRANG; FIX, 1973), além disso, uma sólida fundamentação teórica do método pode ser encontrada em (KARDESTUNCER; NORRIE, 1987) provando a validade da solução obtida através deste método. A descrição é apresentada neste apêndice de forma prática e segue a seqüência elaborada por Z. Chen (CHEN, 2005).

A.1 PROBLEMA EM UMA DIMENSÃO

Para introduzir o método de elementos finitos, vamos considerar sua aplicação para obtenção de uma solução aproximada de um problema de contorno estacionário (independente do tempo) definido em uma dimensão. A equação diferencial que governa este tipo de

fenômeno é

$$-\frac{d^2 p(x)}{dx^2} = f(x), \quad 0 < x < 1, \quad (\text{A.1})$$

onde f é uma função real contínua por partes.

Associado a equação diferencial (A.1) existe um conjunto de condições de contorno que permite obter a solução particular do problema. O método de elementos finitos pode ser aplicado para uma ampla classe de condições de contorno (JOHNSON, 2009). Contudo, por uma questão de simplicidade, vamos adotar condições de contorno homogêneas de primeiro tipo

$$p(0) = p(1) = 0 \quad . \quad (\text{A.2})$$

O problema (A.1) descreve uma variedade de sistemas mecânicos (ZIENKIEWICZ; TAYLOR, 2000), como por exemplo uma situação onde uma barra de comprimento 1 é fixada em suas extremidades. A função f representa a intensidade de carga transversal aplicada sobre a barra, veja figura (28). Portanto a função $p(x)$ descreve o deslocamento transversal desta barra.

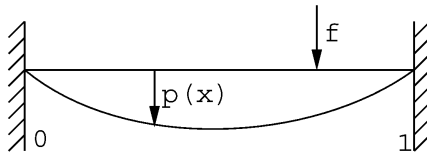


Figura 28: Barra elástica.

A aplicação do método de elementos finitos pressupõe que o problema esteja escrito em sua forma variacional. Desta forma, devemos rescrever o problema (A.1) em uma forma variacional equivalente antes de aplicar a discretização de seu domínio. Para encontrar a forma variacional do problema vamos introduzir a notação de *produto escalar* de duas funções reais, contínuas por partes, e definidas no intervalo $(0, 1)$, através da relação

$$(v, w) = \int_0^1 v(x)w(x) dx \quad , \quad (\text{A.3})$$

válido para funções reais contínuas por partes, definidas no intervalo. A função v é definida em um espaço V o qual é formado por funções contínuas no intervalo $[0, 1]$, de derivadas contínuas e limitadas em

$(\mathbf{0}, \mathbf{1})$. Além disso as funções que pertencem a este espaço são tais que nas fronteiras $\mathbf{v}(\mathbf{0}) = \mathbf{v}(\mathbf{1}) = \mathbf{0}$.

Para estabelecer a formulação variacional do problema, multiplicamos a equação diferencial (A.1) por uma função $\mathbf{v} \in \mathbf{V}$, uma *função teste*, e integramos sobre o domínio, obtendo

$$\int_0^1 -\frac{d^2 p}{dx^2} v \, dx = \int_0^1 f v \, dx. \quad (\text{A.4})$$

Integrando por partes o lado esquerdo da igualdade temos

$$-\frac{dp}{dx} v \Big|_0^1 + \int_0^1 \frac{dp}{dx} \frac{dv}{dx} \, dx = \int_0^1 f v \, dx. \quad (\text{A.5})$$

Entretanto, utilizando a condição em que a função \mathbf{v} se anula nas extremidades do domínio, $\mathbf{v}(\mathbf{0}) = \mathbf{v}(\mathbf{1}) = \mathbf{0}$, a equação fica simplificada

$$\int_0^1 \frac{dp}{dx} \frac{dv}{dx} \, dx = \int_0^1 f v \, dx. \quad (\text{A.6})$$

Escrevendo a equação (A.6) em notação de produto escalar temos

$$\left(\frac{dp}{dx}, \frac{dv}{dx} \right) = (f, v) \quad (\text{A.7})$$

A equação (A.7) é equivalente ao problema (A.1) e é conhecida como *Variacional de Garlekin* ou *formulação fraca*.

Para construir o método de elementos finitos devemos dividir o domínio da solução do problema ($\mathbf{0} < \mathbf{x} < \mathbf{1}$) em $M + 1$ partições (elementos) de tamanhos arbitrários. Os pontos $\mathbf{0} = \mathbf{x}_0 < \mathbf{x}_1 < \mathbf{x}_2 \dots < \mathbf{x}_M < \mathbf{x}_{M+1} = \mathbf{1}$, são os pontos que definem os limites de cada domínio, dessa forma, podemos estabelecer o tamanho de cada elemento como $\mathbf{h}_i = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i-1}$, $i = 1, 2, \dots, M + 1$.

Associada a idéia da divisão do domínio em uma série de elementos, podemos assumir que a função teste \mathbf{v} que aparece em (A.7) pode ser escrita como um conjunto de funções lineares em cada um dos subintervalos. Uma função que obedeça a esta condição pertence a um espaço \mathbf{V}_h . O espaço \mathbf{V}_h está contido em \mathbf{V} , e assim satisfaz as condições impostas para ser considerada como função teste. Definimos, mais precisamente, o espaço \mathbf{V}_h como o espaço formado por funções contínuas no intervalo $[\mathbf{0}, \mathbf{1}]$, de comportamento linear em cada subintervalo e que obedecem a condição de contorno $\mathbf{v}(\mathbf{0}) = \mathbf{v}(\mathbf{1}) = \mathbf{0}$. A figura (29) apresenta uma função que pertence ao \mathbf{V}_h . A medida que

aumentamos o número de partições, é fácil ver que qualquer função contínua pode ser aproximada desta forma.

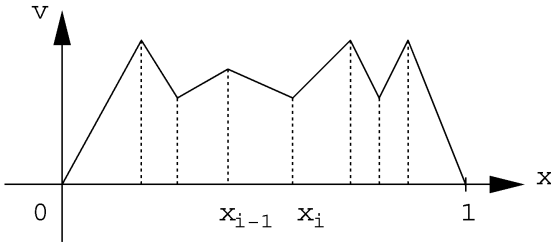


Figura 29: Ilustração de uma função de $v \in V_h$.

Contudo, uma função que pertença a V_h pode ser escrita em termos de uma base formada por um conjunto de M funções *chapéu*, a qual tem a seguinte propriedade

$$\varphi_i = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j, \\ 0 & \text{se } i \neq j. \end{cases}$$

Ou seja, φ_i é uma função linear contínua por partes no intervalo $[0, 1]$ tal que seu valor seja 1 em um nó x_i e zero em todos os outros nós, veja figura (30).

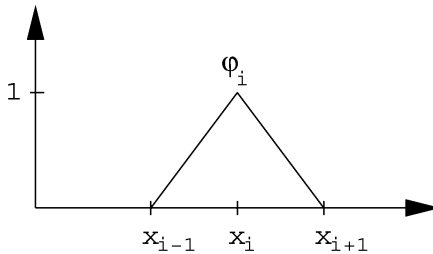


Figura 30: Função chapéu .

Portanto, uma função $v \in V_h$ possui representação única na forma

$$v = \sum_{i=1}^M v_i \varphi_i(x), \quad (\text{A.8})$$

onde v_i é o valor da função v tomada no ponto x_i , ou seja, $v_i = v(x_i)$.

Para cada j , tomamos $\mathbf{v} = \varphi_j$ em (A.8) vemos que

$$\left(\frac{d\mathbf{p}_h}{dx}, \frac{d\varphi_j}{dx} \right) = (f_j, \varphi_j), \quad j = 1, 2, \dots, M. \quad (\text{A.9})$$

Definindo \mathbf{p}_h também como uma expansão em bases de funções chapéu, temos

$$\mathbf{p}_h = \sum_{i=1}^M \mathbf{p}_i \varphi_i(x), \quad \mathbf{p}_i = \mathbf{p}_h(x_i), \quad (\text{A.10})$$

substituindo na equação (A.9) temos

$$\sum_{i=1}^M \left(\frac{d\varphi_i}{dx}, \frac{d\varphi_j}{dx} \right) \mathbf{p}_i = (f, \varphi_j), \quad j = 1, 2, \dots, M. \quad (\text{A.11})$$

A equação (A.11) é um sistema de M equações algébricas por M variáveis desconhecidas $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_M$. Podemos escreve-lo em sua forma matricial como

$$\mathbf{A}\mathbf{p} = \mathbf{f}, \quad (\text{A.12})$$

onde a matriz \mathbf{A} e os vetores \mathbf{p} e \mathbf{f} são dados por

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1M} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots \\ a_{M1} & a_{M2} & \dots & a_{MM} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_M \end{pmatrix}, \quad \mathbf{f} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_M \end{pmatrix}$$

com

$$a_{ij} = \left(\frac{d\varphi_i}{dx}, \frac{d\varphi_j}{dx} \right) \quad (\text{A.13})$$

e

$$f_j = (f, \varphi_j) \quad (\text{A.14})$$

A matriz \mathbf{A} é denominada *matriz rigidez* e \mathbf{f} o vetor de carga.

A matriz rigidez possui propriedades que facilitam a resolução do sistema linear. Por exemplo, pela definição da base φ_i sabemos que

a matriz rigidez deve ser tridiagonal uma vez que o produto escalar

$$\left(\frac{d\varphi_i}{dx}, \frac{d\varphi_j}{dx} \right) = 0 \quad \text{se } |i - j| > 2, \quad (\text{A.15})$$

ou seja, somente os elementos da diagonal principal e das duas diagonais adjacentes são diferentes de zero. De fato, os elementos não nulos podem ser calculados integrando as funções de base, de onde obtemos

$$a_{ii} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_{i+1}}, \quad (\text{A.16})$$

e as diagonais adjacentes

$$a_{i-1,i} = -\frac{1}{h_i} \quad \text{e} \quad a_{i+1,i} = -\frac{1}{h_{i+1}}. \quad (\text{A.17})$$

onde h_i define o tamanho da partição i . Além disso, se o domínio de solução da equação diferencial for dividido em segmentos de mesmo tamanho, a matriz assume a forma simplificada

$$A = \frac{1}{h} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 2 \end{pmatrix},$$

onde h é o tamanho do elemento.

Determinados os coeficientes p_1, p_2, \dots, p_M podemos finalmente expressar a solução aproximada do problema (A.1) em termos da base de funções chapéu

$$p_h(x) = p_1\varphi_1(x) + p_2\varphi_2(x) + \dots + p_M\varphi_M(x). \quad (\text{A.18})$$

A.2 APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

Para ilustrar a aplicação do método vamos utilizá-lo para obter a solução aproximada de um problema unidimensional semelhante ao apresentado no início deste capítulo.

Considere o problema estacionário

$$-\frac{d^2 p(x)}{dx^2} = 1, \quad 0 < x < 1, \quad (\text{A.19})$$

com condições de contorno homogêneas

$$p(0) = p(1) = 0. \quad (\text{A.20})$$

A formulação variacional do problema (A.19) é equivalente a equação (A.7)

$$\left(\frac{dp}{dx}, \frac{dv}{dx} \right) = (1, v). \quad (\text{A.21})$$

Estabelecida a formulação variacional, podemos executar o processo de discretização do domínio da equação diferencial. O propósito deste exercício é meramente ilustrativo, dessa forma vamos dividir o domínio em 5 elementos de mesmo tamanho. Dessa forma o tamanho de cada elemento é

$$h_i = \frac{1}{5}, \quad i = 1, 2, 3, 4, 5. \quad (\text{A.22})$$

Assim temos uma matriz rigidez de ordem 4, dada por

$$A = \frac{1}{h} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

Utilizando a definição do vetor de carga, é fácil ver que todos os elementos da matriz tem o mesmo valor, dados por

$$(f, \varphi_i) = \int_0^1 \varphi_i dx = h, \quad (\text{A.23})$$

ou seja

$$f = h \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Para encontrar a solução aproximada do problema, devemos resolver o sistema linear de equações

$$\frac{1}{h} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \\ p_4 \end{pmatrix} = h \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

A solução do sistema é trivial, dada por

$$\mathbf{p} = h^2 \begin{pmatrix} 2 \\ 3 \\ 3 \\ 2 \end{pmatrix}.$$

A solução aproximada, é descrita em termos de uma base de funções chapéu. O domínio da solução da equação diferencial, foi dividido em 5 partições, portanto temos 4 funções $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$, veja figura (31).

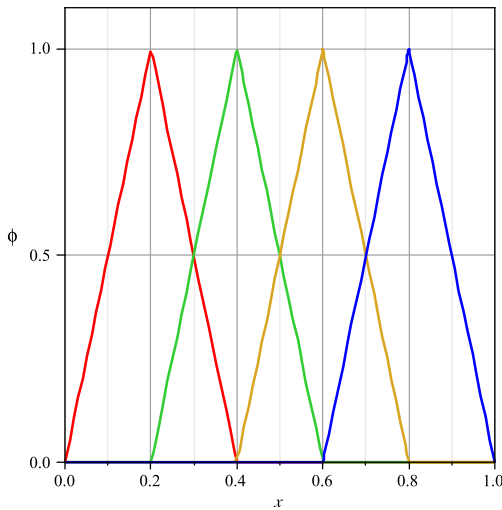


Figura 31: Funções $\varphi_i(\mathbf{x})$ utilizadas para obter a solução aproximada do problema (A.19).

Os coeficientes \mathbf{p}_i obtidos a partir da resolução do sistema linear fornecem o peso que cada função $\varphi_i(\mathbf{x})$ tem sobre a solução obtida. Utilizando esta combinação, podemos escrever a solução do problema (A.1) obtida via método de elementos finitos como

$$p_h(x) = \frac{2}{25}\varphi_1(x) + \frac{3}{25}\varphi_2(x) + \frac{3}{25}\varphi_3(x) + \frac{2}{25}\varphi_4(x). \quad (\text{A.24})$$

A figura (32) apresenta a solução aproximada da equação diferencial (A.1) gerada pela equação (A.24). Na figura é possível ver que mesmo com uma divisão em poucos elementos é possível gera uma solução próxima da solução real do problema (linha verde). Dessa forma podemos com o aumento de partições fornecer uma solução tão próxima quanto se queira da solução exata.

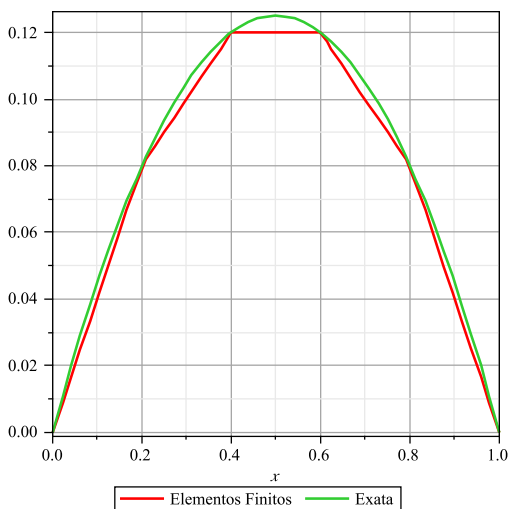


Figura 32: Solução da equação diferencial (A.19) obtida através do método de elementos finitos. Para a aplicação do método o domínio foi dividido em 5 elementos de tamanho **0.2** (u.c.). A solução numérica pode ser comparada a solução exata obtida por integração direta, .

**APÊNDICE B – Procedimentos Numéricos: Explorando a
geometria da cavidade de difusão**

Neste apêndice vamos examinar o comportamento de alguns sistemas que mimetizam as características da difusão em um sistema poroso semelhante ao descrito ao longo desta tese. Vamos apresentar a solução do problema formulado no capítulo 2 obtida através de um procedimento numérico, isto é, através de um algoritmo que implementa o método de elementos finitos com o intuito de obter a solução do problema. O algoritmo de solução é gerado através do software FlexPDE 5, desenvolvido por PDE solutions Inc. A solução numérica desenvolvida através do método de elementos finitos apresenta como principal vantagem a possibilidade da introdução de uma forma geométrica mais realística para a unidade básica. Através da software podemos incorporar uma geometria tortuosa para a cavidade cilíndrica apresentada no capítulo 2. Por outro lado, a grande desvantagem do procedimento numérico é que não conhecemos a representação da solução do problema através de uma função, apenas conhecemos sua representação gráfica que oferece o fluxo de partículas na interface eletrodo/solução.

Apresentaremos a difusão sobre um conjunto de resultados onde exploramos a camada de difusão, incorporando diferentes tipos de obstáculos, ou geometria. Portanto, cada geometria considerada neste apêndice está desenhada para verificarmos o efeito da resistência a passagem de um elemento fluido através do espaço. Essa resistência obedece aos dois efeitos citados anteriormente, ou seja, a tortuosidade que corresponde ao estrangulamento da passagem para um elemento fluido e a fração do volume ocupado por regiões com coeficientes de difusão diferenciados ao espaço.

A mesma forma que assumimos, para a cavidade elementar ao derivar a solução analítica no capítulo 2, a forma de um cilindro genérico, será adotada aqui com algumas modificações como veremos a seguir. As condições de contorno utilizadas no procedimento numérico são idênticas as empregadas no procedimento analítico.

O algoritmo de solução é implementado em um sistemas de coordenadas cilíndricas, apropriado para o problema. Dessa forma, utilizamos a simetria observada ao longo do eixo do cilindro para eliminar a dependência em relação a variável angular.

Para organizar a apresentação dos resultados obtidos segundo o algoritmo numérico, classificamos cada geometria introduzida na cavidade como um problema específico. Portanto, ao longo deste apêndice seguimos acrescentando complexidade a geometria cilíndrica inicial, que corresponde a um cilindro reto desimpedido.

B.1 PROBLEMA 1: CILINDRO RETO IMPERMEÁVEL

O primeiro caso que vamos desenvolver tem configuração equivalente ao discutido no capítulo 2, ou seja, trata-se de um problema de difusão em coordenadas cilíndricas, considerando uma cavidade com paredes laterais impermeáveis.

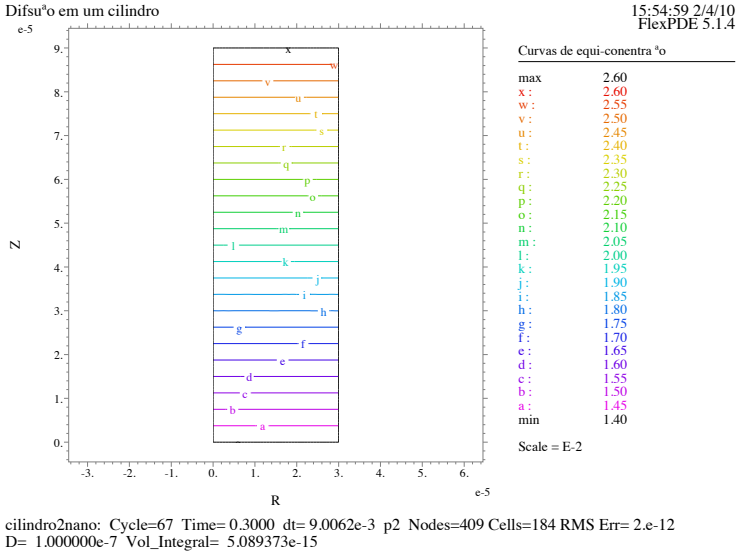


Figura 33: Linhas de equi-concentração obtidas para a difusão em um cilindro de raio igual 3×10^{-5} cm e comprimento 9×10^{-5} cm e coeficiente de difusão 10^{-7} cm²/s.

A cavidade onde se processa a difusão possui dimensões com escala nanométrica. Contudo a espessura da camada de difusão (altura da cavidade cilíndrica) admitida nessa descrição é muitas vezes maior que o raio definido para a cavidade. Para que o comportamento difusivo seja observado é portanto necessário reajustar os demais parâmetros de forma a serem compatíveis com as dimensões da cavidade. O diâmetro das esferas utilizadas para definir a geometria física real no esquema experimental que se relaciona ao problema teórico que estamos propondo, é da ordem **600**nm (SPADA et al., 2008). Assim vamos definir o raio do cilindro como 300×10^{-7} cm. A espessura da camada de difusão corresponde a altura do cilindro, nesta será considerado 900×10^{-7} cm,

ou seja, três vezes o tamanho do raio do cilindro.

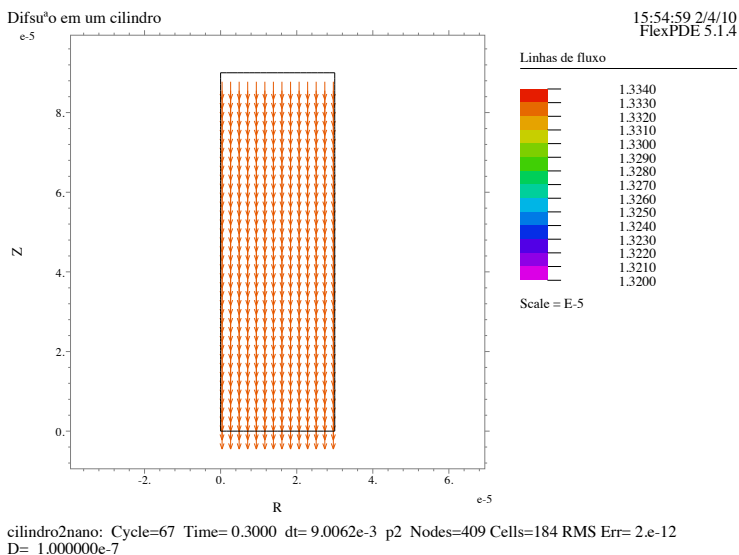


Figura 34: Linhas de fluxo obtidas para a difusão em um cilindro de raio igual 3×10^{-5} cm e comprimento 9×10^{-5} cm e coeficiente de difusão 10^{-7} cm/s².

Durante a derivação analítica desenvolvida no capítulo 2 realizamos a integração da equação diferencial em relação a variável radial, dessa forma, obtemos diretamente a expressão que descreve o fluxo de partículas. Portanto, a informação sobre a concentração de partículas no interior da cavidade foi desconsiderada ao especificarmos o fluxo em $z = 0$. Por outro lado, o procedimento numérico que executamos dispensa o recurso de integração, resolvendo diretamente a equação diferencial, de forma que a concentração de partículas pode ser visualizada como mostra o corte longitudinal ao eixo do cilindro na figura (33). As linhas paralelas mostradas na figura (33) são curvas sobre as quais temos a mesma concentração. A geometria cilíndrica é obtido pela revolução da figura em torno ao eixo que passa pelo zero, situado na extremidade esquerda do retângulo representativo da figura (33).

As dimensões reduzidas do sistema implicam na necessidade de uma correção no coeficiente de difusão, de forma a permitir que o comportamento difusivo seja observado. O coeficiente de difusão para uma

solução eletrolítica é da ordem de $10^{-5}\text{cm}^2/\text{s} - 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$. Entretanto, para as dimensões que estamos utilizando nestes cálculos, os resultados somente serão compatíveis com o experimento se utilizarmos um coeficiente de difusão da ordem de $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$.

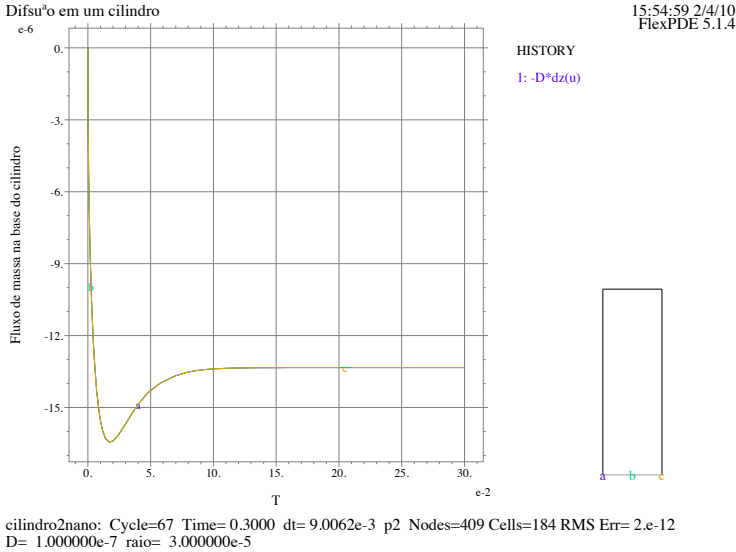


Figura 35: Fluxo de massa em função do tempo, para três pontos da base do cilindro, (a) no centro, (b) $r = 1,5 \times 10^{-5}$, (c) na lateral. As curvas foram obtidas para um cilindro de raio igual $3 \times 10^{-5}\text{cm}$ e comprimento $9 \times 10^{-5}\text{cm}$ e coeficiente de difusão $10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$

O recurso computacional também nos permite visualizar as linhas de fluxo formada pelo campo vetorial correspondente ao fluxo de íons na cavidade cilíndrica, veja figura (34). As linhas de fluxo são ortogonais as linhas de concentração constante mostradas na figura (33). Portanto, o fluxo é normal a base do cilindro. Na figura 34 observamos o fluxo em estado estacionário com pouca variação nas linhas de fluxo ao longo da camada de difusão.

A ferramenta computacional também nos permite observar o fluxo de partículas em função do tempo em uma posição qualquer da cavidade cilíndrica. A figura (35), por exemplo, mostra o fluxo observado em três diferentes posições sobre a base da cilindro. A simetria rotacional do sistema determina a sobreposição das curvas, não obstante,

podemos observar o comportamento transiente também verificado pela solução analítica do sistema, figura (10).

B.2 PROBLEMA 2: CILINDRO + ESFERA IMPERMEÁVEL

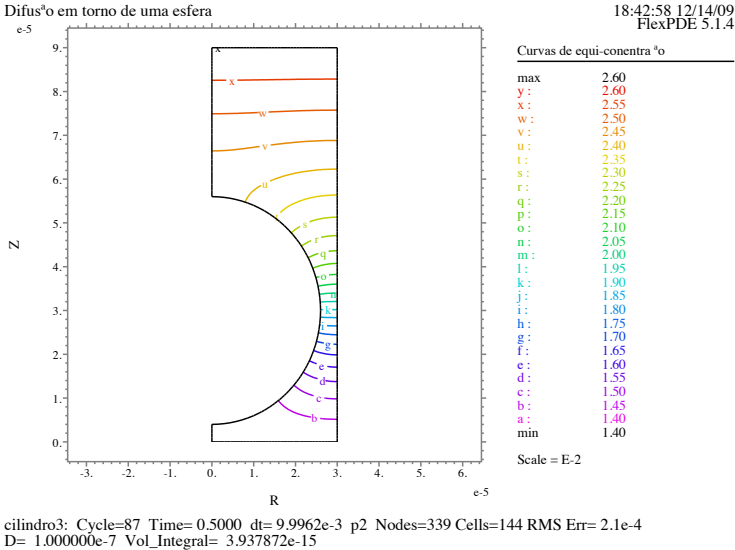


Figura 36: Linhas de equi-concentração para a difusão em um cilindro no qual está contida uma esfera impermeável. Dados do cilindro raio igual 3×10^{-5} cm e comprimento 9×10^{-5} cm e coeficiente de difusão 10^{-7} cm/s²

Agora que definimos o fenômeno, e estudamos uma solução para um cilindro reto e impermeável, vamos explorar o mesmo fenômeno sob uma nova perspectiva. Desejamos, na realidade, examinar um caso particular da situação anterior, onde uma esfera impermeável é inserida no domínio do cilindro. Nesta situação a região disponível para ser preenchida pelo eletrólito é reduzida, tendo em vista que a esfera é constituída por material impermeável. Entretanto, para o sistema em questão são válidas as mesmas condições de contorno e a equação diferencial que governa o transporte é idêntica a descrita no caso anterior. Necessitamos apenas alterar o domínio da solução da equação diferencial, de forma a levar em conta a região onde a concentração de íons é nula durante todo o intervalo de tempo em que se avalia o sistema.

O procedimento consiste em inicialmente definirmos o domínio cilíndrico a semelhança daquilo que foi descrito no caso anterior. A

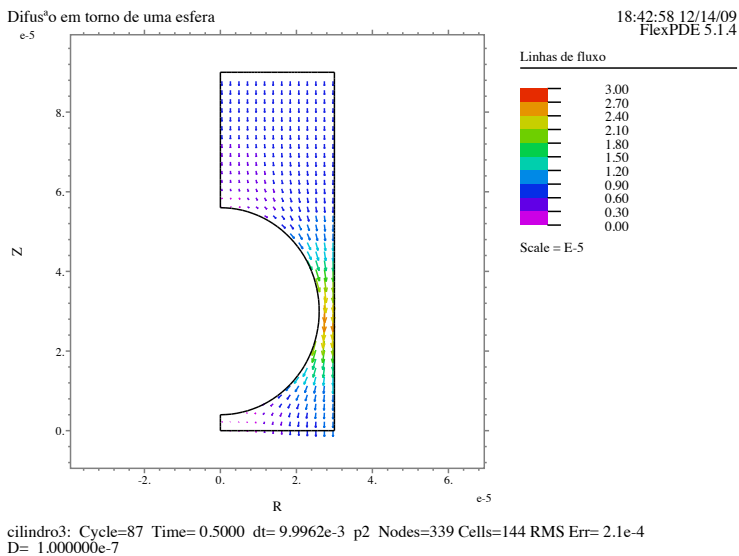


Figura 37: Linhas de fluxo para a difusão em um cilindro o qual está contida uma esfera impermeável. raio igual 3×10^{-5} cm e comprimento 9×10^{-5} cm e coeficiente de difusão 10^{-7} cm/s².

seguir, excluímos a região correspondente a esfera inserida no domínio cilíndrico original. A localização da esfera é definida de forma que o centro da esfera coincida com o eixo central do cilindro. Portanto, analisando o plano \mathbf{rz} vemos um semicírculo centrado em um ponto do eixo central do cilindro, ou seja em $\mathbf{r} = \mathbf{0}$.

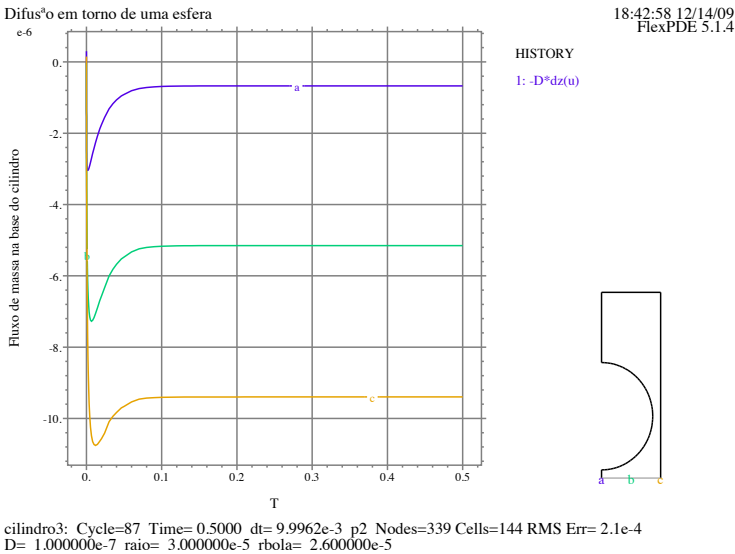
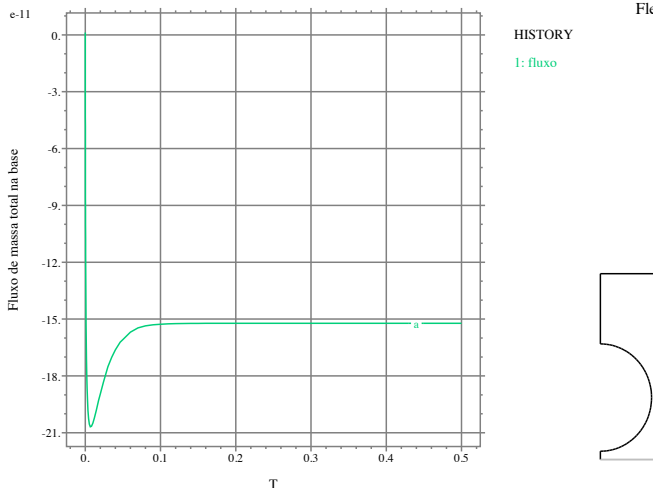


Figura 38: Fluxo de íons em função do tempo para três diferentes raios: (a) $r = 0$, (b) $r = 1,5 \times 10^{-5}$ cm, (c) $r = 3,0 \times 10^{-5}$ cm.

A figura (36) mostra as linhas de concentração para o caso descrito acima. Podemos observar que a presença da esfera deforma as linhas de equi-concentração, promovendo um gradiente de concentração também na direção radial. Verificamos ainda que o espaçamento entre as linhas é menor na região mais estreita, ou seja, próximo ao equador da esfera. Neste ponto devemos observar portanto um gradiente de concentração mais acentuado. Para comprovar isso podemos examinar as linhas de fluxo que mostramos na figura (37). Na figura vemos que o fluxo é praticamente constante em regiões afastadas da esfera, entretanto, na região de estreitamento manifesta um aumento considerável.

Como observamos anteriormente, a esfera impermeável deforma as linhas de concentração que no caso do cilindro desimpedido eram planas. Nesse caso espera-se que existam variações no fluxo quando

Difusão em torno de uma esfera

18:42:58 12/14/09
FlexPDE 5.1.4

cilindro3: Cycle=87 Time= 0.5000 dt= 9.9962e-3 p2 Nodes=339 Cells=144 RMS Err= 2.1e-4
D= 1.000000e-7 raio= 3.000000e-5 rbola= 2.600000e-5

Figura 39: Fluxo total na base do cilindro em função do tempo para difusão em um domínio cilíndrico com uma esfera impermeável em seu interior.

consideramos pontos a diferentes posições em relação ao eixo, mas a uma mesma altura, a partir da base. Podemos observar este comportamento na figura (38) onde tomamos a derivada em relação a variável z em diferentes pontos da base do cilindro. Observamos ainda que as curvas tomadas em diferentes pontos da base tem exatamente a mesma forma, embora, a magnitude das correntes é diferente para cada ponto.

Os íons que chegam a interface por difusão devem percorrer um caminho maior para contornar a esfera e chegar nas proximidades do eixo do cilindro. Dessa forma observamos que o fluxo é menos intenso próximo ao centro do cilindro. Isto acontece porque o eletrólito deve percorrer um caminho maior até chegar a este ponto. Já na periferia do cilindro (curva amarela) o fluxo é praticamente o mesmo daquele verificado no caso sem a esfera impermeável, pois nesta região as linhas de campo voltam a ser paralelas a base do cilindro. Como o fluxo é dependente da posição, para determinarmos a quantidade total de matéria que atravessa a base do cilindro, devemos realizar o procedimento de integração

$$J = \int_0^R j_z(r, t) dr . \quad (\text{B.1})$$

A figura (39) mostra o resultado da integração na superfície inferior do cilindro.

B.3 PROBLEMA 3: CILINDRO + ESFERA PERMEÁVEL

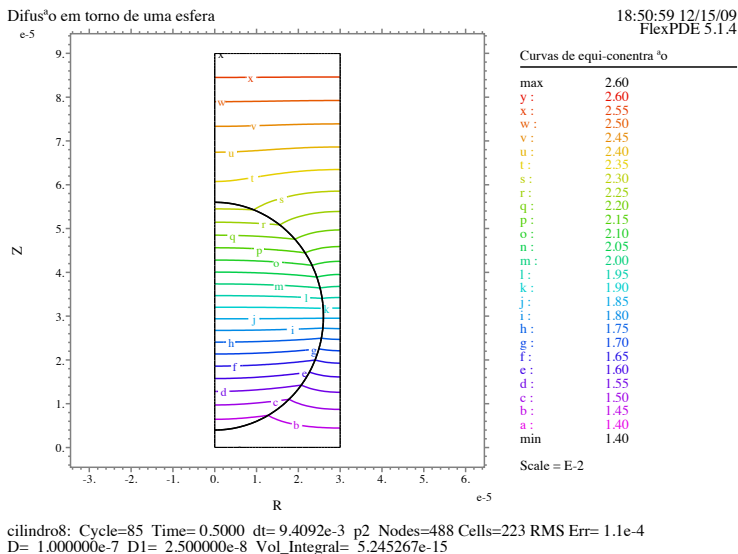


Figura 40: Curvas de equi-concentração para o cilindro com esfera permeável em seu interior.

Na seção anterior discutimos o comportamento do sistema em presença de uma esfera impermeável, contida no interior do cilindro. Nesta seção vamos discutir a possibilidade da esfera não ser totalmente impermeável. No desenvolvimento do problema anterior definíamos o domínio cilíndrico e excluíamos a região correspondente a esfera. No presente caso necessitamos desenvolver uma abordagem diferente, já que a região da esfera deve fazer parte do domínio de solução da equação diferencial. A definição do domínio da solução consiste em considerar o domínio da esfera como um domínio secundário, presente no domínio principal (cilindro).

Ao domínio secundário (esfera), serão atribuídas, propriedades físicas diferentes do restante da cavidade cilíndrica. Para simularmos o efeito da semi permeabilidade vamos definir, na região da esfera, um meio que permita difusividade uma ordem de grandeza menor do que aquela atribuída ao fluido externo a essa região. Dessa forma a difusividade é menor no interior da esfera, definindo assim uma região

Difusão em torno de uma esfera

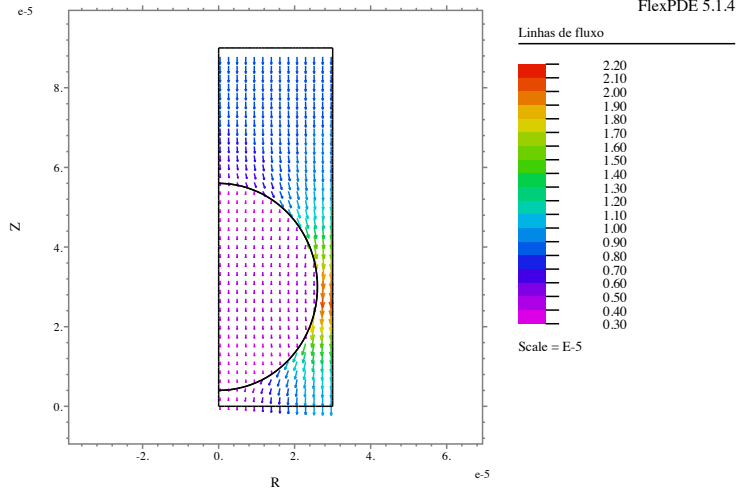


Figura 41: Linhas de fluxo para a difusão em um domínio cilíndrico com a presença de uma esfera permeável em seu interior

mais favorável para os íons migrar, isto é, contornar a esfera através da região eletrolítica já que aí a difusividade é maior. Não obstante este fato, atravessar a esfera não é uma situação proibida de forma que uma fração pequena destes íons acabam por migrar através da esfera.

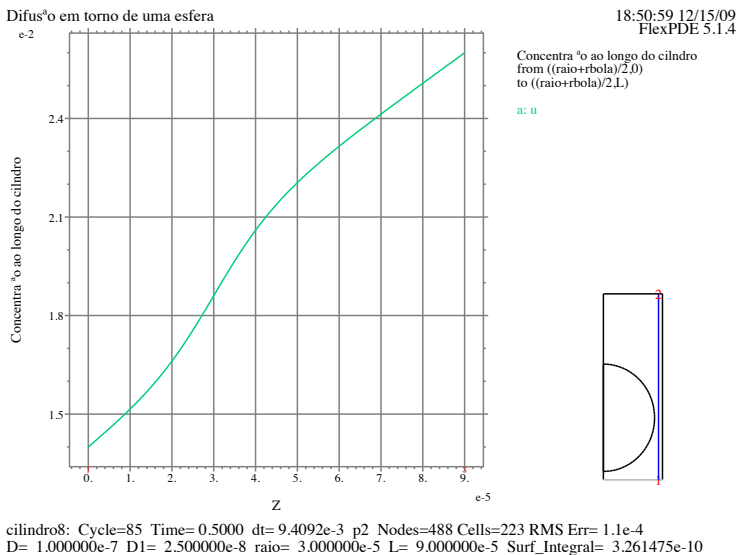
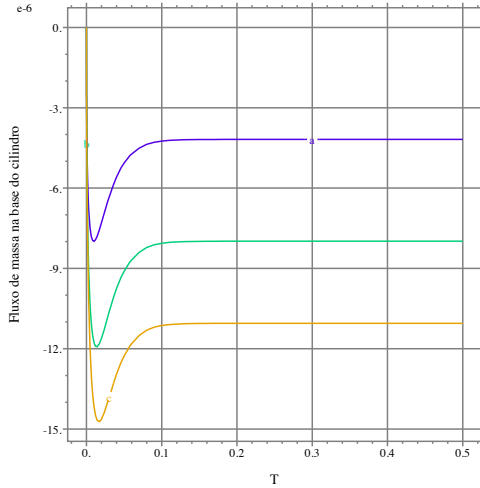


Figura 42: Perfil de concentração ao longo de um cilindro com uma esfera em seu interior.

Na figura (40) apresentamos as linhas de equi-concentração no domínio. Podemos ver em comparação com o caso anterior, figura (36), que as linhas de concentração estão agora presentes no domínio interior da esfera. Verificamos que no interior da esfera a difusão ocorre de forma sutil. Como podemos verificar na figura, as linhas de concentração são aproximadamente paralelas e igualmente espaçadas, demonstrando que o gradiente de concentração nessa região é aproximadamente constante, e ocorre em direção a base do cilindro. Conseqüentemente o fluxo de massa acompanha as características verificadas no caso do cilindro, com esfera impermeável ao fluxo de matéria.

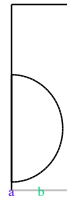
As linhas de fluxo, como podemos observar na figura (41), apresentam comportamento similar ao problema da esfera impermeável. A diferença consiste na existência de um pequeno fluxo de massa no interior da esfera. Assim, somado ao fluxo típico que se estabelece na solução eletrolítica temos um fluxo de massa passando pela região da

Difusão em torno de uma esfera



18:50:59 12/15/09
FlexPDE 5.1.4

HISTORY
1: -D*dz(u)



cilindro8: Cycle=85 Time= 0.5000 dt= 9.4092e-3 p2 Nodes=488 Cells=223 RMS Err= 1.1e-4
D= 1.000000e-7 D1= 2.500000e-8 raio= 3.000000e-5 rbola= 2.600000e-5

Figura 43: Fluxos em função do tempo obtido pra raios: (a) 0, (b) $1,5 \times 10^{-5}$ cm, (c) 3×10^{-5} cm com uma esfera semi permeável.

esfera, de forma que o fluxo de massa total que cruza a base do cilindro é mais intenso se comparado com o caso onde a esfera é impermeável.

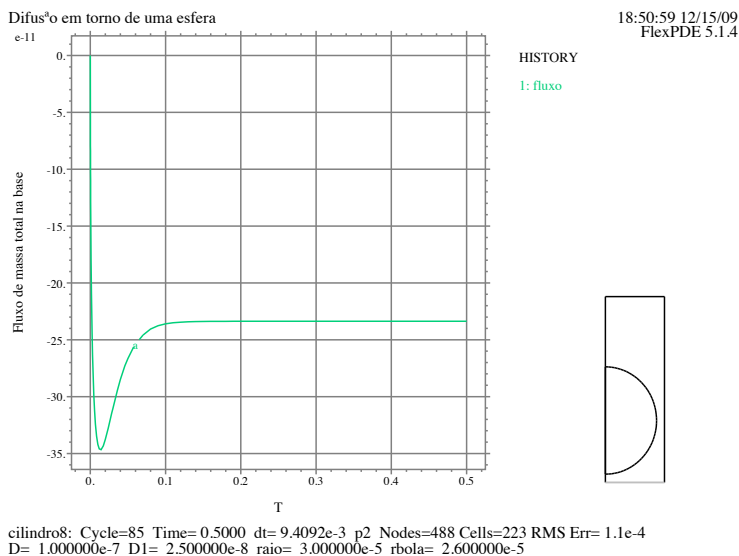


Figura 44: Fluxos de massa total função do tempo obtido com uma esfera semi permeável de coeficiente de difusão quatro vezes menor do que o apresentado no restante do cilindro

Podemos também verificar o perfil de concentração de íons na região onde efetivamente ocorre a difusão, ou seja, a região entre os limites da esfera e a face lateral do cilindro. A figura (42) apresenta o comportamento da concentração ao longo da camada de difusão. Como observamos, o fluxo de massa é mais intenso na região mais estreita, ou seja, próximo ao equador da esfera. Como o fluxo de massa é proporcional a inclinação da curva de concentração, devemos observar uma leve mudança na inclinação próximo ao equador da esfera.

A presença da esfera permeável promove a deformação das linhas de fluxo junto a interface conforme se varia o r , figura (43). Comparando com a figura (38), percebemos que a esfera permeável promove uma menor separação entre as correntes estacionárias comparada ao caso da esfera impermeável. Fisicamente isto significa que existe algum fluxo de matéria pelo interior da esfera, assim sendo, existe uma fração de íons que ao invés de contornar a esfera a atravessam. Mesmo que

os íons que atravessam a esfera demorem mais para alcançar a base do cilindro, se comparados aos que migram pela região externa a esfera, estes eventualmente chegam a parte de baixo da esfera e se juntam aos outros para reagir sobre a base do cilindro.

Por fim apresentamos o resultado do fluxo total de matéria na interface. O cálculo é feito tomando a integral do fluxo em relação a variável r , figura (44). No limite inferior da esfera ocorre a soma de fluxo oriundos do interior da esfera e daqueles associados com aos íons que contornam a esfera. A partir deste ponto o sistema volta a se comportar como nos casos anteriormente discutidos. Dessa forma o comportamento característico da difusão, composto por um pico transiente seguido de um estado estacionário, é verificado.

B.4 PROBLEMA 4: CILINDRO COM DIFERENTES PROPRIEDADES FÍSICAS

No caso anteriormente discutido contávamos com a presença de um esfera permeável no interior do domínio cilíndrico. De modo semelhante, podemos examinar a situação onde o domínio cilíndrico é composto de dois tipos de materiais dispostos um sobre o outro em forma de fatias intercaladas. Especificamente vamos tratar a camada de difusão como uma composição de regiões com diferentes coeficientes de difusão, embora constante em cada uma delas.

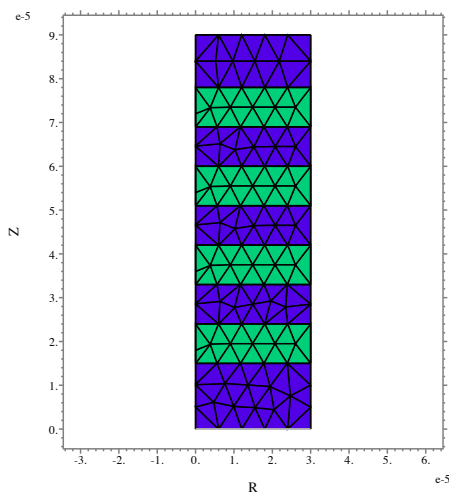
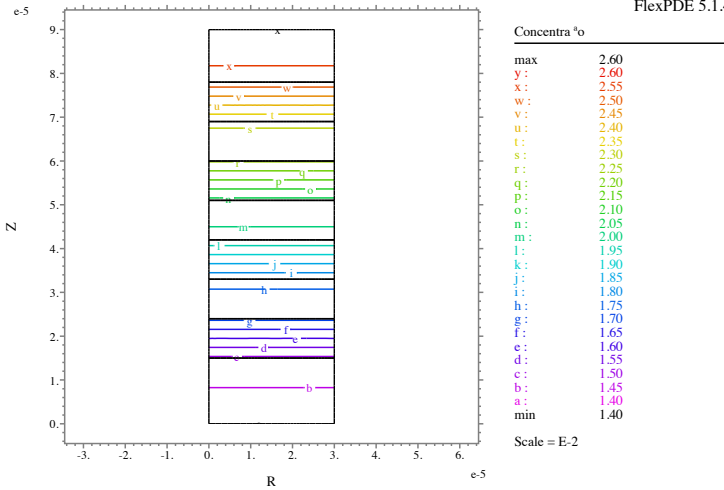


Figura 45: Cilindro composto por dois tipos de materiais. O coeficiente de difusão na área mais clara é quatro vezes menor do que na área escura.

Vamos considerar o domínio no qual buscamos a solução da equação diferencial, como sendo constituída pela combinação destas duas regiões. As regiões podem ser observadas na figura (45). A região mais escura corresponde ao meio eletrolítico padrão que estamos utilizando nas descrições. A região em tom mais claro corresponde a um segundo meio, de menor difusividade, através do qual os íons devem passar a fim de chegar a interface reativa (face inferior). O coeficiente

Cilindro com diferentes coeficientes de difus^o

15:56:50 12/15/09
FlexPDE 5.1.4



cilindro4: Cycle=88 Time= 0.6000 dt= 0.0253 p2 Nodes=439 Cells=198 RMS Err= 2.e-15
D= 1.000000e-7 D1= 2.500000e-8 Vol_Integral= 5.061626e-15

Figura 46: Linhas de mesma concentraç^o obtidas a partir da difus^o em um cilindro composto de materiais com diferentes coeficientes de difus^o

de difusão do meio verde tem difusividade igual a $1/4$ daquela atribuída ao meio padrão. Isto significa que o transporte é mais lento na região clara.

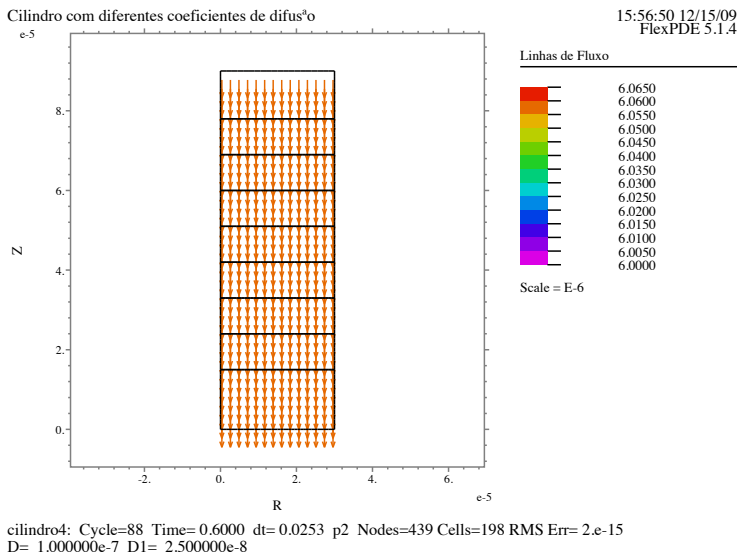


Figura 47: Linhas de fluxo em estado estacionário em um cilindro composto por materiais com coeficientes de difusão diferentes.

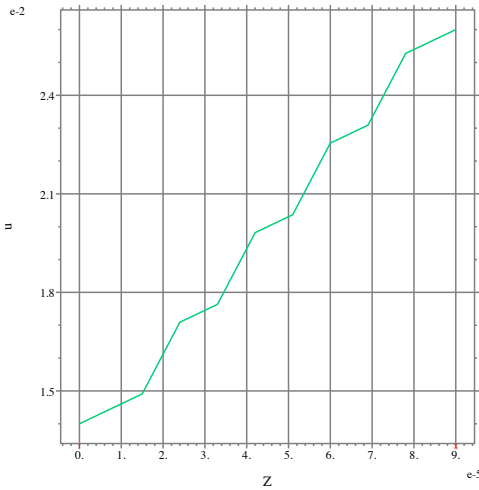
O meio marcado roxo é menos difusivo que o meio verde, dessa forma, espera-se que as variações na concentração sejam mais perceptíveis, na região verde do que na roxa. Esta característica pode ser observada na figura (46). Assim a dinâmica que regula o transporte total de íons é determinada pela difusividade no meio em verde, uma vez que sua menor difusividade torna o transporte através do meio roxo mais lento. retardando e escravizando o fluxo global.

A figura (47) mostra as linhas de fluxo através da camada formada por diferentes materiais. A utilização de coeficiente de difusão constante em cada uma das camadas garante a inexistência de gradientes na direção radial em todo cilindro. Além disso, podemos ver que no estado estacionário o fluxo é praticamente o mesmo ao longo de todo o cilindro.

O perfil de concentração apresenta um comportamento particular, como podemos observar na figura (48). A concentração no estágio

Cilindro com diferentes coeficientes de difus^o

15:56:50 12/15/09
FlexPDE 5.1.4



u
FROM (raio/2,0)
to (raio/2,L)
a: u



cilindro4: Cycle=88 Time= 0.6000 dt= 0.0253 p2 Nodes=439 Cells=198 RMS Err= 2.e-15
D= 1.000000e-7 D1= 2.500000e-8 Surf_Integral= 1.687207e-10

Figura 48: Perfil de concentração de íons para um sistema regulado por difusão em estado estacionário em um cilindro composto por materiais com coeficientes de difusão diferentes.

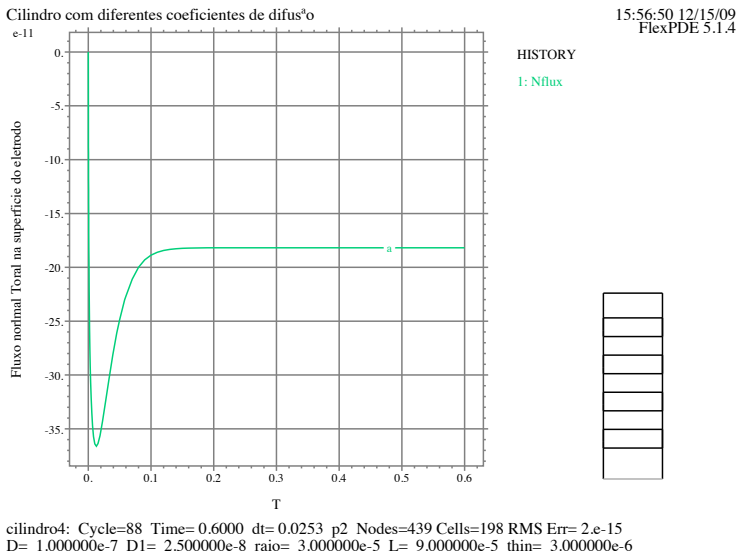


Figura 49: Fluxo de massa em função do tempo para difusão em um cilindro composto de materiais com diferentes coeficientes de difusão.

estacionário varia de forma linear dentro de cada domínio, entretanto, a taxa de variação da concentração no espaço, difere em cada domínio. Assim observamos retas com diferentes inclinações em cada domínio.

O fluxo de massa em função do tempo, contudo, não apresenta modificações em sua forma. O comportamento clássico da difusão onde o fluxo atinge um valor de pico e logo após segue para um estado estacionário é observado na figura (49).

B.5 PROBLEMA 5: CILINDRO PERMEÁVEL

Garantir a impermeabilidade do domínio cilíndrico nos problemas anteriores é um atributo da condição de contorno homogênea que impusemos a face lateral do cilindro. Para examinarmos a entrada ou a saída de matéria por esta face devemos definir uma condição de contorno não homogênea nesta região. Inicialmente vamos definir um condição de contorno dependente do tempo, como proposta pela equação

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r=R} = k f(t) \quad (\text{B.2})$$

A função $f(t)$ tem o papel de garantir que o conjunto das condições de contorno sejam consistentes, uma vez que a condição inicial exige que o sistema seja homogêneo em $t = 0$. Para isto a função $f(t)$ deve ter uma característica essencial, deve ser nula para $t = 0$. Além disso desejamos, em uma primeira abordagem, examinar o caso onde o fluxo através da parede lateral seja constante, sendo assim, $f(t)$ deve convergir para um valor constante a medida em que o tempo evolui. Podemos atribuir a função $f(t)$ a seguinte forma

$$f(t) = (1 - \exp(-\omega t)). \quad (\text{B.3})$$

Assim no instante inicial $f(t)$ é nula enquanto que para $t \rightarrow \infty$ tende a unidade. Na equação (B.3) ω é um parâmetro que define o tempo necessário para que o fluxo lateral alcance seu valor máximo.

Através do parâmetro k controlamos a intensidade do fluxo lateral. Existem, contudo, restrições físicas quanto ao valor que o parâmetro k pode assumir neste caso. Quando propusemos as condições de contorno de Dirichlet, para as faces superiores e inferiores do nosso modelo cilíndrico, nossa intenção era ter duas faces, uma das quais se comporta como fonte e outra como sumidouro de espécies. Entretanto, para um fluxo lateral demasiado intenso, a concentração no interior do cilindro pode se elevar a tal ponto que chegue a alcançar um valor maior que aquele que caracteriza a concentração estipulada para o limite no volume da solução. Nesse caso, se o fluxo lateral for incompatível com as condições de contorno, podemos ter um esvaziamento da camada de difusão cilíndrica, de maneira que a face inferior do cilindro se torne uma fonte de íons.

A figura (50) mostra as linhas de equi-concentração para o domínio cilíndrico, quando temos um fluxo normal a face lateral do cilindro.

Podemos verificar na figura, que o fluxo lateral deforma as linhas de equi-concentração. Nas proximidades da face superior do cilindro, as deformações são mais evidentes pois o gradiente axial nesta região é menor do que na base.

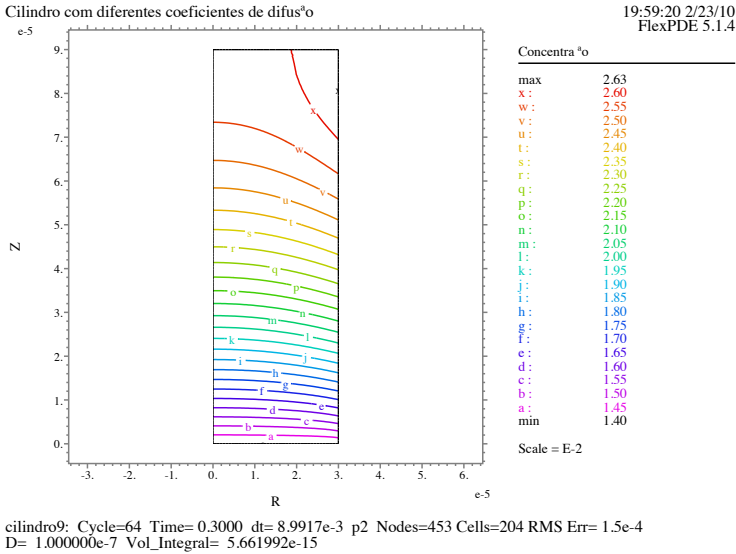


Figura 50: Linhas de equi-concentração para difusão em um cilindro com ingresso de matéria em sua face lateral.

Podemos ver também que o espaçamento entre linhas de concentração é menor na base do cilindro. Dessa forma espera-se que o fluxo nesta região seja mais intenso. Esta expectativa pode ser verificada examinando as linhas de fluxo na figura (51). Na figura podemos verificar também a existência de uma leve curvatura das linhas de fluxo. Isto ocorre em consequência da presença do fluxo lateral somado ao fluxo axial.

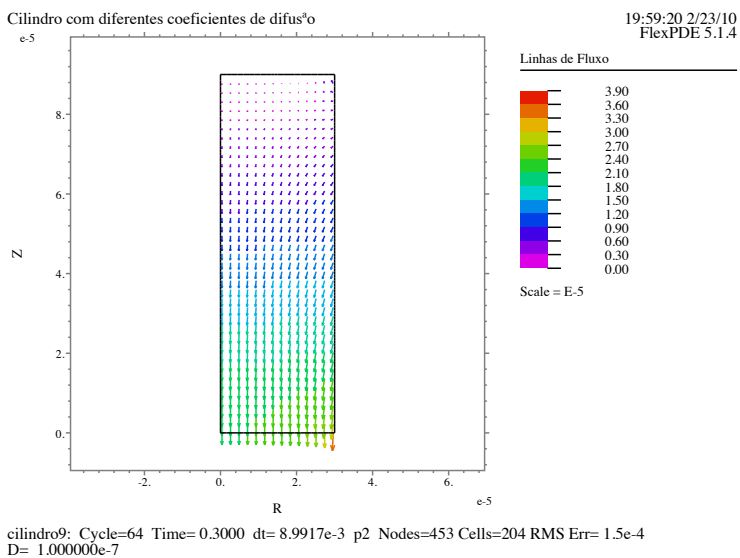


Figura 51: Linhas de fluxo para difusão em um cilindro com o ingresso de matéria através de sua face lateral.