

## ESTABILIDADE HIDRODINÂMICA EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

*José Pontes, Norberto Mangiavacchi e Gustavo Rabello dos Anjos*

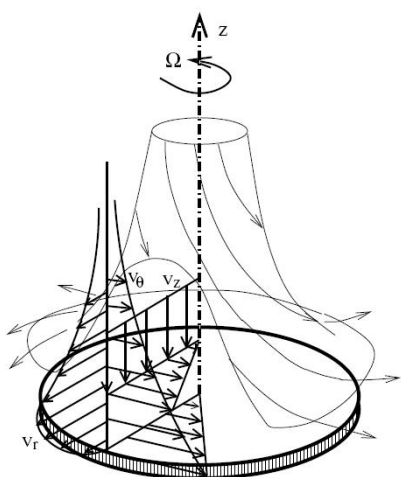
### **Resumo**

Este trabalho aborda a estabilidade linear da solução clássica do campo hidrodinâmico que se forma na vizinhança de um disco rotatório de grande diâmetro, modificado pelo acoplamento, através da viscosidade, com o de concentração de uma espécie química.

A configuração refere-se a células eletroquímicas que utilizam eletrodos de disco rotatório de ferro, os quais se dissolvem na solução 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do eletrólito. As curvas de polarização obtidas nessas células apresentam uma instabilidade no início da região onde a corrente é controlada pelo transporte hidrodinâmico. A instabilidade surge em um certo valor do potencial aplicado e é suprimida acima de outro, mais alto. A dissolução do eletrodo dá origem a uma camada limite de concentração, cuja espessura é de cerca de 4% da hidrodinâmica. A camada limite de concentração aumenta a viscosidade da solução na interface e diminui o coeficiente de difusão no eletrólito, acoplando os dois campos e afetando a hidrodinâmica do problema. Como a corrente é proporcional ao gradiente interfacial de concentração dos íons da espécie química que a transporta, a instabilidade dos campos acoplados pode resultar na instabilidade observada experimentalmente. Esse trabalho discute os resultados dos estudos conduzidos no Departamento/ Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, juntamente com o Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Esta-

do do Rio de Janeiro, Grupo de Estudos e Simulações Ambientais em Reservatórios. Os resultados mostram que os aumentos de cerca de 2% na viscosidade interfacial provocam importante redução na estabilidade dos modos existentes em configurações de viscosidade constante. Os aumentos sucessivos da viscosidade interfacial conduzem à emergência de nova região instável, localizada em números de Reynolds muito inferiores ao limite da estabilidade da região já conhecida. A amplitude de oscilação da concentração de modos instáveis da nova região é muito maior do que a amplitude de oscilação das variáveis hidrodinâmicas correspondentes. Os modos instáveis de concentração confinam-se em uma camada limite muito mais fina do que a hidrodinâmica, o que resulta em oscilações do gradiente de concentração interfacial que nos parecem suficientemente altas para causar as oscilações de corrente observadas nos experimentos. Os resultados numéricos mostram que o aumento progressivo da viscosidade interfacial provoca inicialmente uma redução da estabilidade do campo, mas que além de certo limite, as propriedades da estabilidade de fluidos com viscosidade constante são recuperadas, o que sugere que esse mecanismo pode ser o responsável pela supressão das oscilações de corrente, quando o potencial aplicado ultrapassa certo valor. São discutidas também as soluções e os primeiros resultados obtidos com um código para a simulação numérica direta do problema, desenvolvido em nosso grupo.

**Palavras-chave:** Eletroquímica, oscilações químicas, estabilidade hidrodinâmica, disco rotatório.



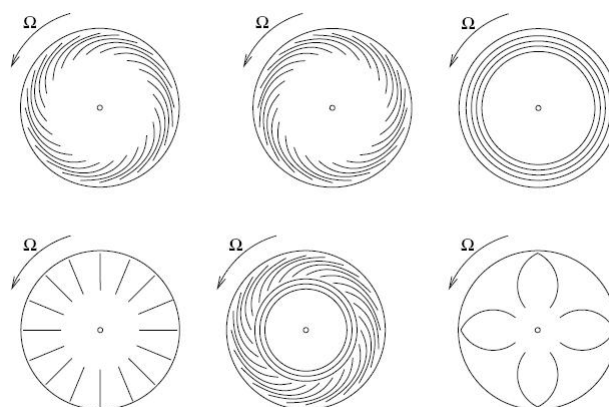
**Figura 1: O campo de velocidades na proximidade do eixo de um disco rotatório.**

O campo hidrodinâmico que se desenvolve nas proximidades de um disco rotatório de grande diâmetro inclui-se na restrita classe dos problemas que admitem uma solução de similaridade analítica, ou semi-analítica, das equações de Navier-Stokes. A velocidade angular imposta ao disco e a viscosidade não-nula levam o fluido a girar. A rotação do fluido tem como resultado secundário o surgimento de um efeito centrífugo que origina uma vazão radial para longe do eixo de rotação. Essa vazão é reposta por outra, axial, em direção à superfície. Nas proximidades do disco, a velocidade puramente axial diminui e os

efeitos viscoso e centrífugo passam a atuar, fazendo com que o fluido gire e se afaste do eixo. Essa é a região da camada limite. A solução semi-analítica desse campo tridimensional estacionário foi descoberta por von Kármán (1932) (1) e é mostrada esquematicamente na Fig. (1).

O campo de velocidades dentro da camada limite torna-se instável além de um valor crítico do número de Reynolds. O número de Reynolds é definido por  $R = r (\Omega/\nu)^{1/2}$ , onde  $r$  é coordenada radial,  $\nu$ , a viscosidade do fluido e  $\Omega$ , a velocidade angular do disco. Pode ser interpretado como a distância adimensional ao eixo de rotação do disco.

Os primeiros estudos sobre a estabilidade da solução de von Kármán foram feitos por Smith (1946) (2), que observou a emergência de estruturas na forma de espirais, como mostradas na Fig. (2). Essas espirais se superpõem à



**Figura 2: Possíveis padrões de perturbação que emergem após a primeira instabilidade da solução de von Kármán.**

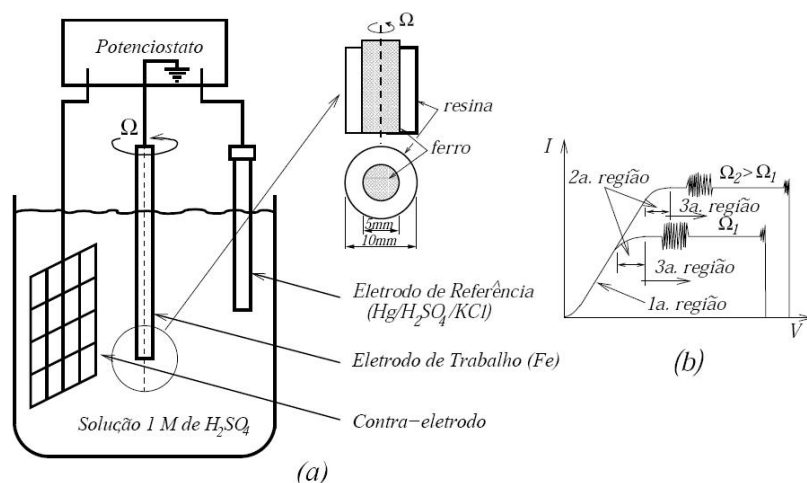
solução de von Kármán e se repetem de forma periódica nas direções radial e azimutal. A estrutura formada pode girar com a velocidade angular do disco ou com outra. Quando gira com velocidade angular menor do que a do disco, as espirais tendem a se curvar para a frente, no sentido da rotação do disco. A estrutura é “arrastada” pelo disco. Mas espirais que se curvam para trás também são possíveis. Outras estruturas podem surgir após a primeira instabilidade, na forma de braços radiais, que se repetem periodicamente na direção azimutal ou de circunferências concêntricas, periódicas na direção radial. Estruturas mais complexas podem também surgir como, por exemplo, a de um padrão que se forma além da primeira instabilidade e que é substituído por outro mais estável, além de um segundo raio (Reynolds) crítico. A coexistência de espirais que se curvam nos dois sentidos, resultando em padrões com três, quatro ou cinco pétalas, foi observada por Moisy (2004) (3), em uma configuração de dois discos concêntricos que giram em sentidos opostos.

Em 1955, Gregory (4) e colaboradores mediram o número de Reynolds a partir do qual a solução de von Kármán torna-se instável e propuseram o primeiro tratamento analítico do problema, sem levar em consideração a viscosidade do fluido. A partir da década de 1980, os estudos da estabilidade se concentraram em grupos interessados na estabilidade de camadas limite sujeitas a um escoamento cruzado, como ocorre nas asas enflexadas de aviões. Nessas, o escoamento incidente decompõe-se em uma componente perpendicular à asa, responsável pela sustentação, e em outra paralela, que antecipa a transição da camada limite para o regime turbulento e resulta em aumento do arraste. O campo de velocidades sobre um disco rotatório tem algumas das características do que se forma sobre uma asa enflexada. Assim como no caso da asa, onde há um escoamento primário perpendicular à mesma e outro secundário, que afeta as propriedades de estabilidade do primeiro, no caso do disco há uma velocidade angular imposta ao fluido e um escoamento radial secundário. Graças à solução exata de von Kármán e às condições mais controladas dos experimentos conduzidos em discos do que em asas, onde não há uma solução exata do campo de base, os discos rotatórios passaram a ser utilizados a partir da década de 80, como protótipos para se inferir sobre mecanismos de instabilização das camadas limite em asas. Malik (1986) (5) calculou a primeira curva de estabilidade neutra do problema, para o caso de estruturas estacionárias que giram com a velocidade angular do disco. O número de Reynolds crítico encontrado foi de 285,36. Lingwood (1995) (6) estendeu os resultados de Malik para o caso de estruturas que giram com velocidade angular diferente da do disco, tendo encontrado curvas de estabilidade neutra com número de Reynolds crítico da ordem de 80. Adicionalmente, Lingwood abordou o problema da estabilidade absoluta do campo hidrodinâmico sobre o disco rotatório. O campo se torna absolutamente instável quando uma perturbação gerada em um ponto é transportada pelo movimento de rotação do fluido e retorna ao ponto de origem antes de ser completamente amortecida, voltando a excitar a perturbação remanescente naquele ponto.

A partir da década de 1990, os estudos sobre a estabilidade do campo sobre o disco rotatório voltaram-se para o caso de fluidos compressíveis, dado o interesse na redução do arraste de asas enflexadas, que operam no regime do alto subsônico (Gajjar *et al.* 1998 (7)).

A questão da estabilidade hidrodinâmica em disco rotatório surge também em problemas eletroquímicos. Células eletroquímicas que

utilizam um eletrodo de disco rotatório são largamente empregadas devido à simplicidade do arranjo experimental e ao fato de ser o fluxo de massa na interface entre o eletrodo e o eletrólito independente da posição radial. A taxa de transferência de íons do eletrodo é convenientemente controlada pela velocidade angular imposta ao eletrodo. A Fig. 3 mostra, de forma esquemática, o arranjo dessas células com três eletrodos. O contra-eletrodo consiste de uma malha disposta ao longo de toda parede lateral da célula, de modo a assegurar a uniformidade da distribuição do potencial no interior da célula. Os potenciais monitorados nos experimentos são medidos em relação ao do eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho consiste de um bastão cilíndrico de ferro, com 5mm de diâmetro, revestido com uma resina isolante com espessura de 2, 5mm, exceto na base, por onde flui a corrente. Esse eletrodo é acoplado a um motor de velocidade angular ajustável. As velocidades de rotação típicas variam de 100 a 900 rpm.



**Figura 3: Célula eletroquímica e o eletrodo de disco rotatório em (a) e a curva de polarização típica, com as três regiões, mostrada em (b).**

As curvas de polarização obtidas experimentalmente na eletrodissolução de eletrodos de ferro em soluções 1M de  $H_2SO_4$  apresentam três regiões distintas (Barcia *et al.*, 1992(8)). A primeira região ocorre quando a sobretensão aplicada ao eletrodo de trabalho é baixa. A corrente elétrica é aproximadamente proporcional à sobretensão aplicada, sendo função apenas dessa e do processo de eletrodissolução. O processo de transporte de cargas no eletrólito não afeta a dissolução do ferro nem a corrente. Aumentando-se a sobretensão aplicada entre os eletrodos, observa-se uma

mudança qualitativa na curva de polarização, onde a corrente passa a depender também do campo hidrodinâmico que, por seu lado, é função da velocidade angular imposta ao eletrodo de trabalho. Aumentando-se ainda mais a sobretensão aplicada observa-se um patamar na curva de polarização. A corrente torna-se independente da sobretensão, sendo função apenas da velocidade angular do eletrodo. O nível de tensão que caracteriza o patamar é proporcional a  $\Omega^{1/2}$ .

Duas instabilidades de corrente surgem no patamar de corrente. A primeira localiza-se no início e a segunda, no final, onde ocorre uma transição na superfície do eletrodo, que passa a um estado passivo, bloqueando a passagem da corrente. Essa instabilidade é afetada pela impedância do equipamento de controle usado na aplicação da sobretensão imposta e pode ser suprimida pelo uso de equipamento com características adequadas. A primeira instabilidade é, por contra, intrínseca ao sistema e ocorre em uma região onde a hidrodinâmica define a corrente. É dessa instabilidade que nos ocupamos no presente trabalho.

O campo hidrodinâmico que se forma na base do eletrodo de trabalho é aproximado pela solução de similaridade de von Kármán. A aproximação se justifica pela espessura da camada limite, que é proporcional a  $\Omega^{1/2}$  e assume valores de 0, 5 a 1, 3mm, sendo, portanto, uma ordem de grandeza menor do que o diâmetro de 10mm do eletrodo revestido. O contato do eletrodo de ferro com o ácido sulfúrico faz com que o primeiro se dissolva, formando uma camada limite de íons  $\text{Fe}^{+2}$ . A relação entre a espessura das camadas limite hidrodinâmica e de concentração é dada por  $\delta_h / \delta_c \approx 2\text{Sc}^{1/3}$  (Levich, 1962(1)), onde Sc representa o número de Schmidt. O número de Schmidt típico das células eletroquímicas como, por exemplo, a utilizada em nosso grupo é de 2000, o que resulta em camadas limite de concentração com espessura de 4% da hidrodinâmica.

A corrente na célula eletroquímica pode ser determinada pela transferência de íons na interface eletrodo/eletrólito, que se faz por dois efeitos: gradiente interfacial de concentração de íons ( $i \propto dC/dz|_{z=0}$ ) e migração devido ao campo elétrico. Barcia e colaboradores (1992) (8) mostraram que o primeiro efeito é dominante, o que leva à conclusão de que a corrente depende da distribuição espacial da espécie química que a transporta que, por sua vez, depende do campo hidrodinâmico. Uma oscilação do campo hidrodinâmico e do gradiente de concentração junto à interface pode, portanto, causar as oscilações observadas experimentalmente no patamar da corrente. No entanto, os números de Reynolds dos experimentos em células eletroquímicas são da ordem de 20 a 40, sendo, portanto, nitidamente inferiores aos valores experimentais até



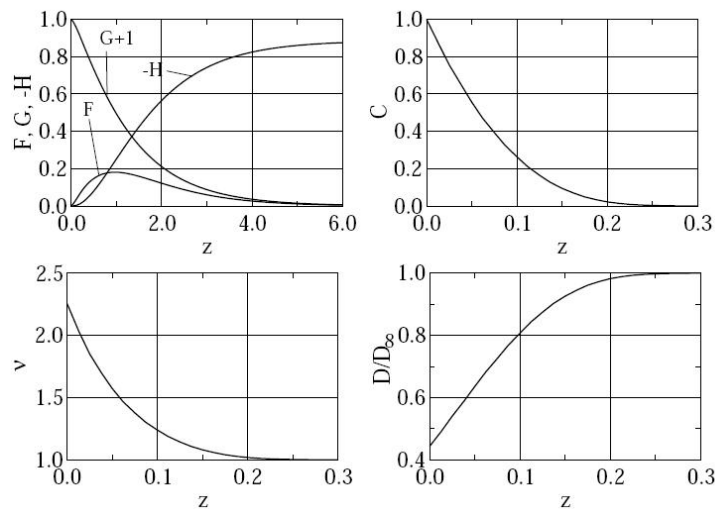
então encontrados na literatura e aos calculados por Malik e Lingwood.

A dissolução do eletrodo diminui o coeficiente de difusão do ferro no ácido sulfúrico. Em virtude da lei de Stokes-Einstein, que postula que o produto do coeficiente de difusão pela viscosidade do fluido é constante, essa última aumenta. O campo hidrodinâmico passa a depender do campo da espécie química que transporta a corrente na interface. Tratamos nesse trabalho, do efeito do acoplamento do campo hidrodinâmico ao de uma espécie química responsável pela corrente, sobre a estabilidade global. Três questões se colocam: (a) se o acoplamento altera as propriedades de estabilidade do campo puramente hidrodinâmico, reduzindo o número de Reynolds crítico à faixa de valores dos experimentos eletroquímicos; (b) se uma eventual oscilação do gradiente de concentração na interface é suficientemente forte para resultar nas oscilações de corrente observadas experimentalmente; (c) que mecanismos levam à supressão da oscilação de corrente, além de certo valor da tensão de polarização aplicada à célula eletroquímica. Os resultados até aqui obtidos apontam para uma resposta afirmativa às duas primeiras questões, mas, no estágio atual, não elucidam o mecanismo que conduz à supressão da instabilidade, com o aumento da tensão aplicada.

O acoplamento da hidrodinâmica com o transporte de uma espécie química é, em princípio, fator de instabilidade. Nos problemas de hidrodinâmica pura, os efeitos estabilizadores da viscosidade são atenuados por números de Reynolds crescentes, até um ponto além do qual a viscosidade se torna incapaz de impedir o crescimento de todas as perturbações originárias da história passada do campo e de novos modos instáveis, gerados pela não-linearidade do transporte convectivo. Fenômeno semelhante ocorre com o transporte da espécie química: o efeito estabilizador da difusão é atenuado pelo número de Reynolds crescente, mas a atenuação é maior, pois o número de Reynolds é multiplicado pelo de Schmidt que, no caso, é igual a 2000. O campo da espécie química pode tornar-se instável mais cedo do que o hidrodinâmico e antecipar a instabilidade desse último através do acoplamento. Os resultados aqui apresentados mostram que esse é o caso e que a oscilação de modos instáveis do campo da espécie química é suficientemente forte para causar as oscilações de corrente observadas nos experimentos.

O acoplamento dos campos altera a solução de similaridade de von Kármán, cuja estabilidade se estuda. O campo modificado deve ser recalculado e, para isso, é necessário conhecer como a viscosidade do eletrólito varia com a concentração da espécie química. Nosso grupo

propôs recentemente uma relação exponencial da forma  $v=v_{\infty} \exp (mC)$ , onde  $v_{\infty}$  é a viscosidade do eletrólito fora da camada limite,  $m$ , um parâmetro determinado a partir de dados eletroquímicos experimentais e  $C$ , a concentração adimensional que varia de 0, fora da camada limite, a 1, na interface (Mangiavacchi *et al.*, 2007 (11)). Essa equação baseia-se em um modelo termodinâmico proposto por Esteves e colaboradores (2001) (12). Sendo a corrente proporcional ao gradiente de concentração na interface arbitra-se um valor para  $m$ , adota-se  $Sc = 2000$ , resolvem-se as equações de von Kármán modificadas pelo acoplamento e obtém-se um valor para o gradiente na interface. Calcula-se, então, a corrente e compara-se o resultado com o experimental, obtido por Geraldo e colaboradores (1998) (9). O valor de  $m$  é ajustado até que a corrente calculada convirja para o valor experimental. Na convergência, obtemos um valor que resulta numa relação entre a viscosidade na interface e no seio da solução, de  $v_0/v_{\infty} = 2,255$ .



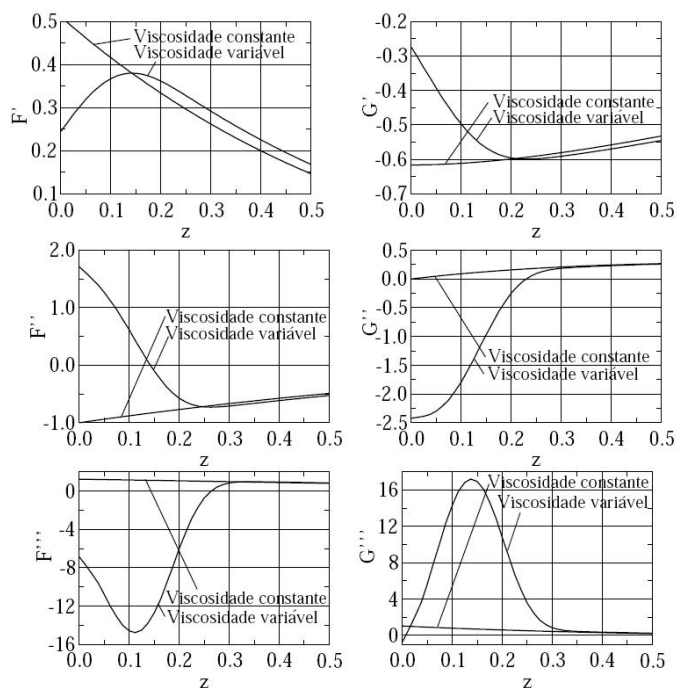
**Figura 4: Perfis estacionários do campo hidrodinâmico de von Kármán modificado, de concentração da espécie química, da viscosidade do eletrólito e do coeficiente de difusão. F, G e H são as componentes adimensionais que descrevem a dependência das componentes radial, azimuthal e axial da velocidade ao longo da direção axial, respectivamente.  $v$  e  $C$  são a viscosidade e a concentração adimensionais.**

Os perfis do campo hidrodinâmico de von Kármán modificado não diferem muito dos referentes a fluidos com viscosidade constante, embora as derivadas, sobretudo as de ordem mais altas, apresentem sensíveis diferenças dentro da fina camada limite da espécie química.



Os novos perfis de velocidade são mostrados, juntamente com o de concentração da espécie química, o da viscosidade do eletrólito e o do coeficiente de difusão, na Fig. (4). Os perfis das três primeiras derivadas das componentes radial e azimutal da velocidade são mostrados na Fig. (5).

Para o estudo da estabilidade dos campos acoplados, superpõe-se à solução estacionária uma perturbação de intensidade suficientemente pequena para que os produtos



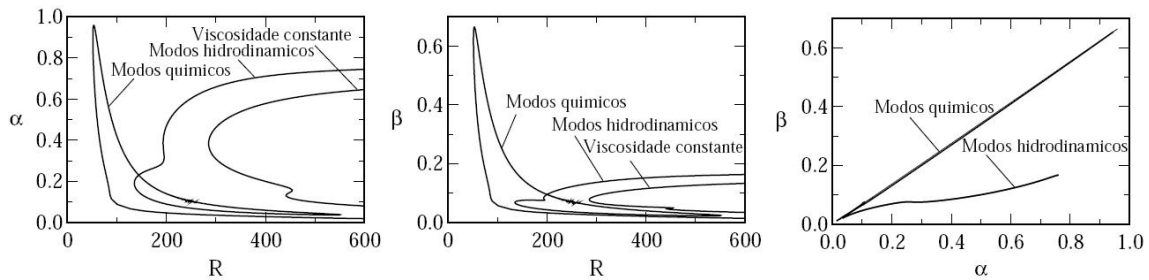
das mesmas possam ser desprezados. A forma da perturbação deve ser especificada e recorre-se às observações experimentais, que mostram a emergência de estruturas periódicas nas direções radial e azimutal (espirais logarítmicas). Superpõe-se à solução estacionária uma perturbação nessa forma, multiplicada por uma função a ser determinada, que descreve o comportamento da perturbação na direção axial.

**Figura 5:** As três primeiras derivadas na direção axial dos perfis adimensionais  $F$  e  $G$ , dos casos de fluido com viscosidade constante e variável, com  $v_0/v_\infty = 2, 255$  e  $Sc = 2000$ .

A periodicidade da estrutura, isto é, as componentes do vetor de onda nas direções radial ( $\alpha$ ) e azimutal ( $\beta$ ), deve ser especificada. Adicionalmente, é necessário especificar a frequência de rotação,  $\Re(w)$  da perturbação. A frequência  $w$  é um número complexo, cuja parte real,  $\Re(w)$ , é a velocidade angular com a qual a estrutura gira. Frequências com parte real igual a zero indicam que a estrutura gira com a velocidade de rotação do disco. A parte imaginária,  $\Im(w)$ , é a taxa de crescimento da perturbação. A perturbação, cujo vetor de onda e velocidade angular foram especificados, será marginalmente estável a uma distância  $R$  do eixo, se sua taxa de crescimento for nula.

Os resultados são apresentados na forma de curvas de estabilidade neutra, traçadas no espaço  $(R, \alpha, \beta)$  ou por projeções da curva em planos

definidos por eixos ao longo dos quais dois dos parâmetros acima variam. A curva de estabilidade neutra define os valores dos parâmetros para os quais a taxa de crescimento da perturbação é nula. As perturbações dentro da região côncava da curva são amplificadas e fora da mesma são amortecidas. A curva de estabilidade neutra de perturbações estacionárias, nas quais  $\mathcal{R}(w) = 0$ , é mostrada em três projeções na Fig. (6), juntamente com a de fluidos com viscosidade constante. A figura mostra que a região instável dos campos acoplados alarga-se, em relação à dos campos com viscosidade constante. O limite da estabilidade abaixo do qual as perturbações estacionárias são sempre amortecidas reduz-se à metade. Adicionalmente, observa-se o surgimento de nova região instável, que se inicia em números de Reynolds comparáveis aos dos experimentos em células eletroquímicas e que desaparece em números de Reynolds elevados. Denominamos a nova região instável como de *modos químicos*, em contraste com a de *modos hidrodinâmicos*, que é qualitativamente semelhante à região instável de fluidos com viscosidade constante.

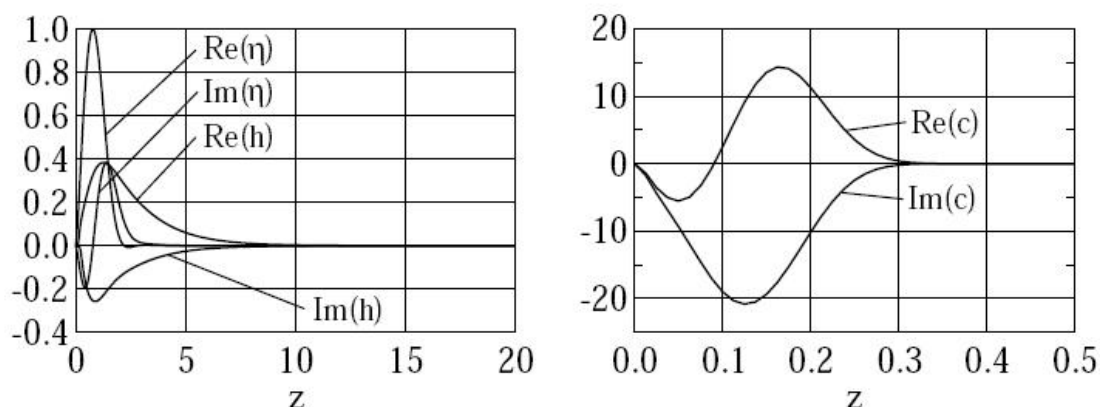


**Figura 6: Três projeções da curva de estabilidade neutra de perturbações estacionárias ( $\mathcal{R}(w) = 0$ ), nos planos  $R \times \alpha$ ,  $R \times \beta$ ,  $\alpha \times \beta$ .**

A região instável de modos químicos sendo mais estreita do que a de modos hidrodinâmicos tem modos com taxa de crescimento da ordem de 20 vezes menores do que a dos modos da região hidrodinâmica. Não obstante, os modos instáveis da nova região apresentam uma combinação de propriedades que conduzem a oscilações do gradiente interfacial da concentração, que nos parecem suficientemente fortes para produzir a instabilidade de corrente observada nos experimentos.

Os modos instáveis da região química são dominados pela componente de concentração, que atinge amplitudes 20 vezes maiores do que a amplitude das componentes hidrodinâmicas. Adicionalmente, a perturbação

de concentração confina-se a uma camada limite de espessura de cerca 4% da espessura da camada limite hidrodinâmica, o que resulta em variações espaciais de curto alcance e em oscilações de alta amplitude do gradiente interfacial de concentração da espécie química responsável pela corrente. A Fig. (7) mostra um modo sobre a curva neutra da nova região instável.

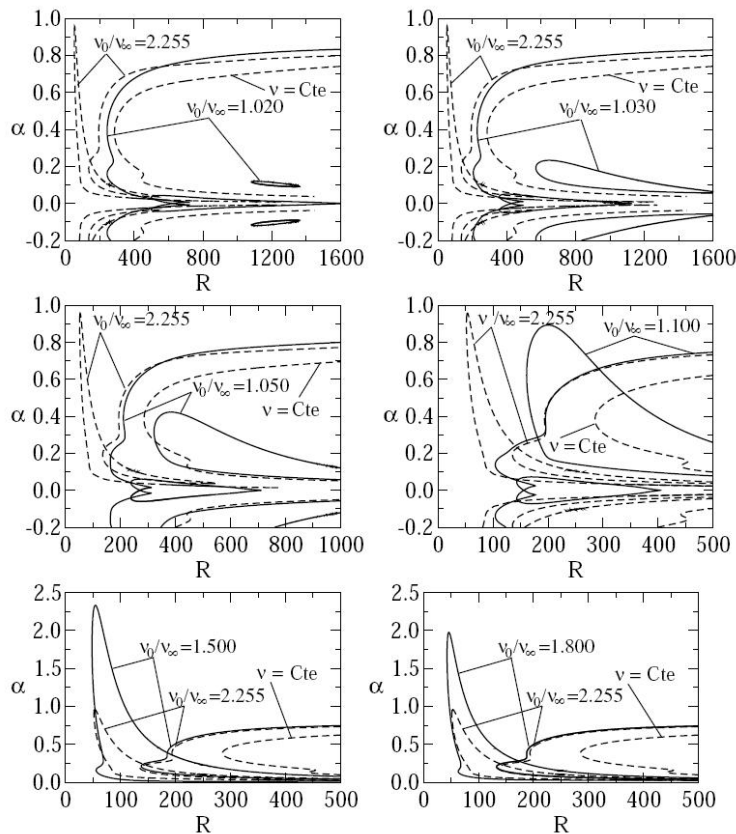


**Figura 7: Partes real e imaginária de um modo sobre a curva neutra de modos químicos, localizado em  $R = 60,394$ ,  $\alpha = 0,5000$ ,  $\beta = 0,33949$ .  $h$  e  $n$  descrevem o comportamento da componente axial de velocidade e da componente vertical da vorticidade, ao longo do eixo de rotação do eletrodo.**

O aumento progressivo da viscosidade do eletrólito junto à interface resulta, inicialmente, em uma perda de estabilidade do campo mas, na medida em que a viscosidade interfacial aumenta, o efeito inverte-se e o campo volta a apresentar as propriedades de estabilidade do caso de fluidos com viscosidade constante. O caso em que  $v_0/v_\infty = 2,255$  não é o mais instável. A Fig. (8) mostra o efeito do aumento da viscosidade interfacial da condição de  $v_0/v_\infty = 1$ , até 2,255. Um aumento inicial de 2% já alarga significativamente a região hidrodinâmica instável, o que mostra a extrema sensibilidade da curva neutra ao acoplamento entre hidrodinâmica e o transporte da espécie química. O aumento seguinte da viscosidade interfacial, até um valor 5% acima do de fora da camada limite, expande a região hidrodinâmica instável até praticamente sua área máxima.

A nova região química de modos instáveis é visível desde cedo, mas tem início em números de Reynolds acima de 1100, que são muito superiores à faixa de 20 a 40 dos experimentos eletroquímicos. À medida em que a viscosidade interfacial aumenta, a nova região química alarga-se e desloca-se em direção ao eixo do eletrodo. A distância ao eixo da

nova região se torna menor do que a da região hidrodinâmica quando a viscosidade na interface ultrapassa um valor pouco maior do que 10% do valor da mesma, fora da camada limite. A partir desse ponto, a nova região continua a se expandir e seu limite inferior localiza-se a distâncias do eixo comparáveis ao raio do eletrodo. Nessas condições, o campo apresenta uma forte oscilação do gradiente interfacial de concentração da espécie química que transporta a corrente. A área da nova região instável atinge seu máximo, para um valor de  $v_0/v_\infty$  próximo a 1,5. O aumento da viscosidade interfacial além desse valor resulta em um retorno às propriedades de estabilidade de fluidos com viscosidade constante, conforme mostrado nas Figs. (8) e (9). Um aumento de até  $v_0/v_\infty = 2,8$ , já resulta praticamente no desaparecimento da nova região química, sem alterar muito a região dos modos hidrodinâmicos. Os aumentos posteriores, além de  $v_0/v_\infty = 2,8$  reconduzem a região hidrodinâmica aos limites da curva neutra de fluidos com viscosidade constante. Esse resultado mostra que a elevação excessiva da viscosidade interfacial, acima de um valor próximo a  $v_0/v_\infty = 3,0$ , causada por um aumento da corrente, volta a estabilizar a hidrodinâmica. Mas, no presente estágio, não explica a supressão da instabilidade pelo aumento da tensão.



**Figura 8: Expansão da região instável hidrodinâmica e surgimento da nova região química de modos instáveis, na medida em que a viscosidade interfacial aumenta. A área máxima da região química instável ocorre para  $v_0/v_\infty \approx 1,5$ . As curvas tracejadas referem-se a  $v_0/v_\infty = 2,255$  e ao caso do campo com viscosidade constante.**

Cabe observar que o acoplamento da hidrodinâmica ao transporte da espécie química e não a estratificação da viscosidade, é o responsável pela modificação das propriedades de estabilidade do campo. Pontes *et al.* (2004) (10) e Mangiavacchi *et al.* (2007) (11) constataram que, na ausência de acoplamento, os efeitos da estratificação só alteram a estabilidade do campo hidrodinâmico para valores de viscosidade interfacial e de espessura da camada limite de concentração muito maiores do que os obtidos com o campo de von Kármán utilizado no presente trabalho.

A análise linear identifica a distância ao eixo do eletrodo, abaixo da qual as perturbações do campo de von Kármán são amortecidas. Acima dessa distância, as perturbações cuja geometria se encontra dentro de uma faixa que se alarga, apresentam taxa de crescimento positiva. A análise linear identifica essa faixa mas não dá informações sobre o modo selecionado pela estrutura que emerge da instabilidade do campo. A seleção se faz além do regime linear, quando as perturbações já atingem amplitude suficientemente alta para interagirem entre si. A interação não-linear conduz à seleção de um ou dos poucos modos que caracterizam a primeira estrutura formada.

O estudo da seleção se faz através de métodos que permitem acompanhar a evolução e a interação de modos previamente escolhidos. Outra alternativa é a simulação numérica direta, que não se restringe à presença inicial de poucos modos e permite ir a maiores distâncias do raio onde ocorre a primeira instabilidade. Esse último é o caminho que tomamos para prosseguir no estudo das instabilidades de corrente em células eletroquímicas. Os resultados da análise linear orientam quanto à malha e às condições iniciais a utilizar em simulações numéricas diretas do problema. Relatamos a seguir as soluções adotadas e os primeiros resultados obtidos com um código de elementos finitos desenvolvido em nosso grupo.

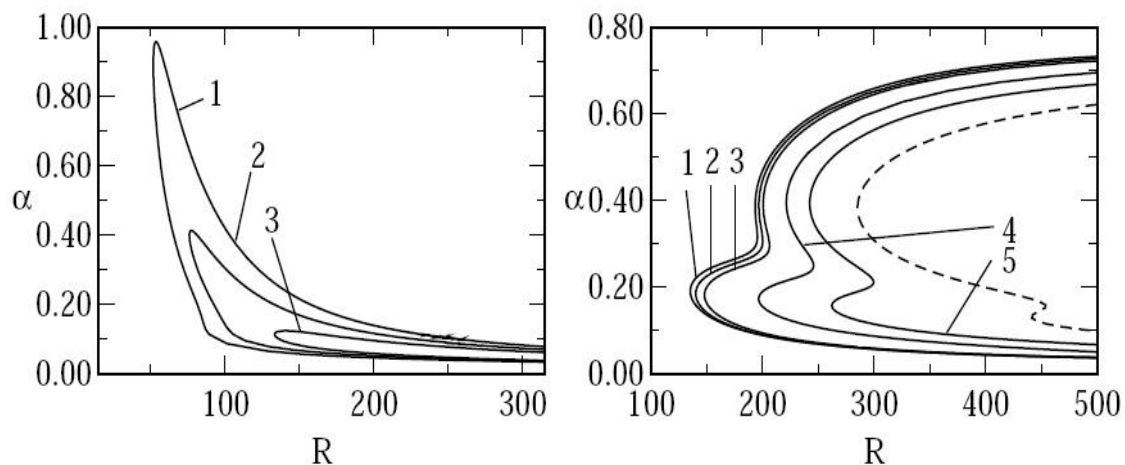
Nos anos 50, o método de elementos finitos teve grande utilização na mecânica de sólidos. Apenas a partir da década de 70, após a consolidação do método de Galerkin para as equações de difusão, os pesquisadores começaram a investir no campo da dinâmica dos fluidos (18), (15), (17).

O começo relativamente tardio na Física de fluidos deve-se, principalmente, à presença do termo convectivo e ao forte acoplamento entre velocidade e pressão, presentes nas equações de conservação. O termo convectivo apresenta um produto de incógnitas, caracterizando a não-linearidade do problema e gerando operadores não simétricos,



de difícil solução. Com o aumento do número de Reynolds, o termo convectivo exerce maior influência no escoamento, aumentando ainda mais a dificuldade de solução das equações.

Outra fonte de dificuldade numérica é a condição de incompressibilidade, que consiste em manter o campo de velocidade com divergência zero. Então, a pressão deve ser considerada uma variável não relacionada a nenhuma equação constitutiva. Sua presença nas equações de conservação da quantidade de movimento tem o propósito de introduzir um grau de liberdade a mais necessário para satisfazer a condição de divergência zero do campo de velocidades. Isto é, a pressão atua como um multiplicador de Lagrange na condição de incompressibilidade, resultando em um acoplamento entre velocidade e pressão desconhecido.



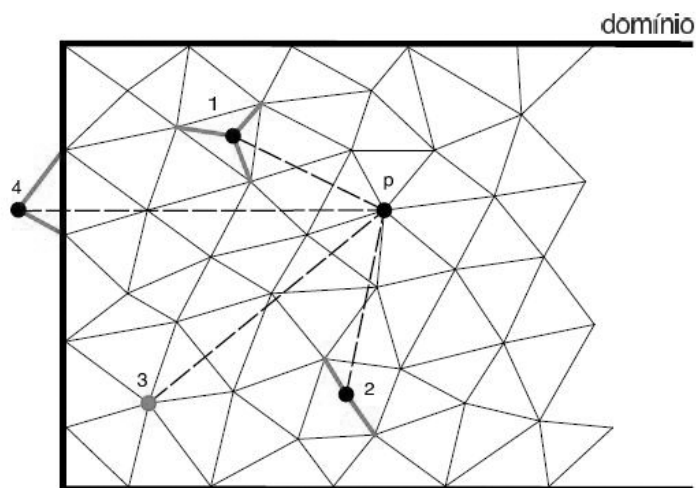
**Figura 9: Projeção das curvas neutras no plano  $\alpha$ - $R$ , das regiões instáveis química (à esquerda) e hidrodinâmica (à direita). A figura mostra a restauração das propriedades de estabilidade de campos com viscosidade constante, com o aumento da viscosidade interfacial. As curvas de Nos. 1 a 5 referem-se a  $v_0 / v_\infty$  igual a 2,255, 2,5, 2,8, 5,0 e 10,0, respectivamente. A linha tracejada refere-se a fluido com viscosidade constante.**

O método *semilangrangeano* foi primeiramente utilizado em sistemas de convecção-difusão com o objetivo de se obterem duas características: *passo de tempo grande* e *estabilidade*. A aproximação semilangrangeana tem sido utilizada na meteorologia para previsões numéricas das condições climáticas (14), onde o uso de grandes passos de tempo é essencial para eficiência das simulações. Nas equações de Navier-Stokes, entretanto, seu uso não é tão frequente, porém trabalhos recentes vêm demonstrando sua elevada eficiência. Este algoritmo, utilizado na discretização do termo convectivo, é um método de fator



de integração, no qual tal fator é um operador de convecção que se desloca ("*shift*") para um sistema de coordenadas móveis no fluido. No sistema de coordenadas móveis, a derivada substantiva torna-se a derivada ordinária, e o termo convectivo desaparece, escondido na troca momentânea das coordenadas.

Na mecânica dos fluidos, as coordenadas lagrangeano são coordenadas móveis que acompanham o fluido. Entretanto, o uso exclusivo do sistema de coordenada lagrangeana em códigos numéricos é instável porque as trajetórias das partículas tornam-se caóticas em um curto período de tempo até mesmo para os escoamentos laminares, com baixo número de Reynolds. O uso do método semilagrangiano soluciona esse problema reinicializando o sistema de coordenadas lagrangeno depois de cada passo de tempo. A utilização do método é explícita, já que se necessita da informação da variável, para o caso de Navier-Stokes a velocidade, no passo de tempo anterior.



**Figura 10: Método semi-lagrangiano**

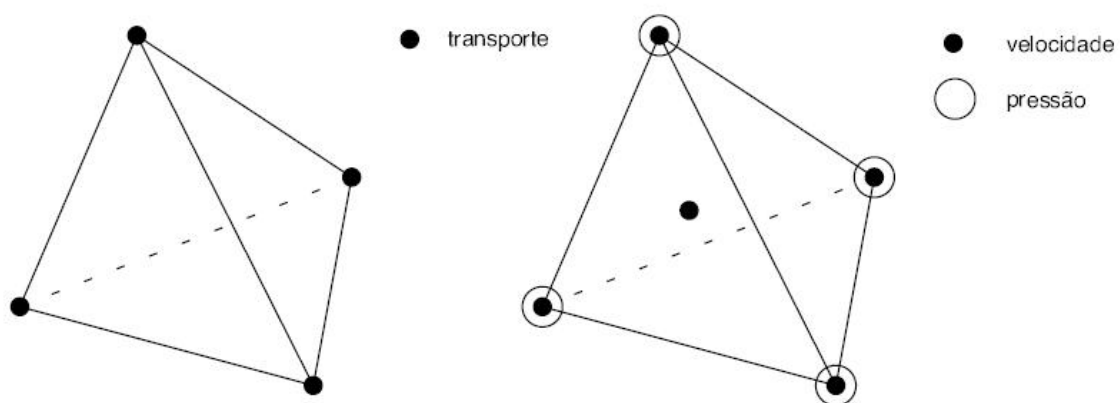
Tratando-se de um código numérico, algumas situações podem parecer de difícil solução no âmbito do método semilagrangiano. A representação numérica fora do domínio computacional (no. 3, Fig. (10)), por exemplo, é tratada como *NaN*, do inglês *Not a Number*. A presença de *NaNs* em matrizes gera problemas na solução.

Nas trajetórias 1, 2 e 3, os pontos se localizam dentro do domínio computacional. Depois de identificado o elemento, utiliza-se interpolação para conhecer o valor no ponto de parada. Na trajetória 4, o ponto se localiza fora do domínio, obrigando uma procura dentro da malha.

Uma aproximação pode ser feita através de vértices vizinhos, ou seja, faz-se uma busca no bordo da malha para selecionar os vértices mais próximos, em seguida, utiliza-se uma aproximação para o cálculo do ponto externo à malha.

A malha utilizada pelo método de elementos finitos possibilita grande variedade de escolha dos elementos. Estes são classificados por sua geometria, podendo ser triangulares e retangulares para o caso em duas dimensões, tetraedrais, hexaedrais e prismáticos para o caso em três dimensões e pelo tipo de interpolação empregada que varia com a ordem do polinômio interpolador como, por exemplo, linear, quadrática, bilinear, cúbica etc. Existem ainda outros tipos de elementos chamados de *elementos isoparamétricos*. Esses são importantes para os problemas onde o contorno do domínio é apresentado em forma curvilínea, tendo assim uma caracterização particular da geometria estudada.

A escolha do tipo de elementos (ver Fig (11)) nas equações onde há acoplamento de variáveis, como no caso das equações de Navier-Stokes, é restrito. Na literatura, essa restrição recebe o nome de condição de *Babuska-Brezzi*. Essa é uma condição de estabilidade referente ao modo de distinção do problema, portanto, a escolha de elementos adequados é fundamental para manter essa condição satisfeita. Muitos autores mencionam e detalham essa condição específica (13) e (19). Há na literatura casos onde se encontra a solução do problema sem mesmo a condição de *Babuska-Brezzi* ser satisfeita, mas para tais elementos o método de *Galerkin* não pode ser utilizado.



**Figura 11: Elementos tetraédricos utilizados no método de elementos finitos.**

Como no caso do triângulo linear, o elemento tetraédrico linear é o mais simples para a representação dos problemas tridimensionais.

As variáveis são calculadas nos vértices do tetraedro e suas funções de interpolação são de ordem 1. Para os problemas que envolvem acoplamentos entre velocidade e pressão, que é o caso das equações de Navier-Stokes, esse tipo de elemento sofre severa restrição, pois não atende à condição de *Babuska-Brezzi*. Apesar de existirem métodos para contornar esse problema, a escolha de elementos combinados torna-se necessária.

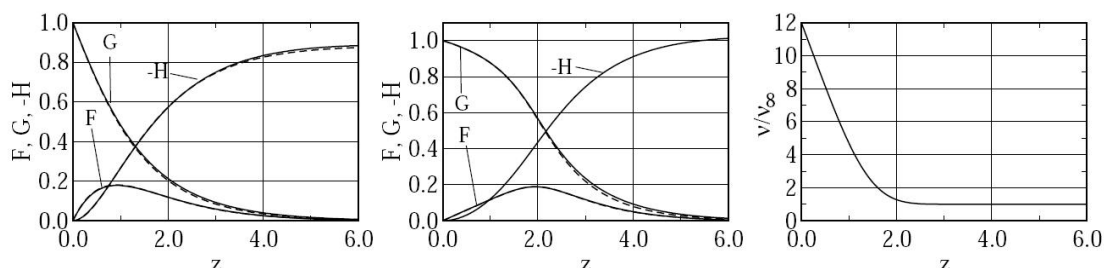
Pertencente à família *Taylor-Hood*, o *Mini* elemento é a combinação do elemento linear com a adição de um nó localizado no centróide do tetraedro, com isso carregando 5 pontos de interpolação. Os vértices do tetraedro são utilizados para o cálculo da pressão e o centróide, combinado com os vértices, calculam a velocidade. Esse elemento satisfaz a condição de estabilidade de *Babuska-Brezzi*, apresentando ótima convergência e conservação de massa para a solução das equações de *Navier-Stokes*.

No término da discretização do problema e da montagem das matrizes globais, o método de elementos finitos resulta na solução de um sistema linear do tipo  $Ax = b$ . Soluções diretas, através de inversão da matriz  $A$ , são excessivamente dispendiosas, necessitando de métodos eficazes e que apresentem ótimas aproximações para a solução.

Em (16) são apresentadas várias formas de se fatorar esta matriz, cada forma dando origem a uma família de métodos diferentes. O método da projeção discreto baseado em decomposição *LU* é obtido através da fatoração em blocos do sistema linear resultante. Isto implica na separação (ou *split*) das variáveis de velocidade e pressão ser feita depois da discretização no espaço e no tempo das equações de governo, resultando na solução de sistemas menores em cada passo de tempo. Este novo sistema apresenta simetria na sua estrutura, portanto a utilização do método de gradientes conjugados proporciona, junto aos métodos *CutHill-Mckee*, de reordenamento, e *Cholesky*, de pré-condicionamento, eficiência na solução do sistema linear.

Os resultados numéricos obtidos com o método de elementos finitos são mostrados na Fig. (12). A figura mostra, à esquerda, os perfis do campo hidrodinâmico de base, para o caso de fluido com viscosidade constante, juntamente com a solução semi-analítica das equações de von Kármán. O gráfico no centro apresenta os perfis do campo estacionário, obtido com o código de diferenças finitas e a solução semi-analítica, referente à esse perfil de viscosidade. O gráfico à direita mostra o perfil de viscosidade estacionário utilizado por Pontes e colaboradores (2004)

para a construção dos perfis mostrados no gráfico central. Observa-se, nos dois casos, boa concordância entre as soluções de elementos finitos e a semi-analítica, o que valida a metodologia para o prosseguimento do estudo da evolução de instabilidades dos campos acoplados além do regime linear.



**Figura 12: Perfis do campo hidrodinâmico estacionário para o caso de fluido com viscosidade constante (à esquerda) e para o caso de um perfil estacionário de viscosidade, que varia ao longo da direção axial (ao centro). As linhas cheias referem-se à solução do campo hidrodinâmico obtida pelo método de elementos finitos. O resultado é comparado com a solução semi-analítica das equações de von Kármán (linhas tracejadas). Nos dois casos, a diferença entre as soluções dos elementos finitos e a semi-analítica é pequena, apesar da malha relativamente grossa usada até aqui. F, G e H são os perfis adimensionais das componentes radial, azimuthal e axial da velocidade, respectivamente. O gráfico à direita mostra o perfil estacionário de viscosidade, utilizado para a construção dos perfis de velocidade mostrados no gráfico do centro da figura.**

Os autores agradecem aos professores Oscar Rosa Matos e Oswaldo Esteves Barcia da Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao professor Beranrd Tribollet, do CNRS (França), que propuseram o problema e as respostas das questões eletroquímicas do trabalho. Agradecem ao professor Álvaro Coutinho e ao NACAD – Núcleo de Computação de Alto Desempenho da Universidade Federal do Rio de Janeiro – pela cessão dos computadores onde os cálculos de estabilidade foram feitos. Agradecem também ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] V. G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

- [2] N. Smith, Exploratory Investigation of Laminar Boundary Layer Oscillations on a Rotating Disk, Technical Report TN-1227, NACA, dezembro de 1946.
- [3] F. Moisy, O. Doaré, T. Passuto, O. Daube and M. Rabaud, Experimental and numerical study of the shear layer instability between two counter-rotating disks, *J. Fluid Mech.* 507, 175–202 (2004).
- [4] N. Gregory, J. T. Stuart, and W. S. Walker, On the Stability of Three-Dimensional Boundary Layers with Application to the Flow Due to a Rotating Disk, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A-248*, 155–199 (1955).
- [5] M. R. Malik, The Neutral Curve for Stationary Disturbances in Rotating-disk Flow, *J. Fluid Mech.* 164, 275–287 (1986).
- [6] R. J. Lingwood, Absolute instability of the boundary layer on a rotating disk, *J. Fluid Mech.* 299, 17–33 (1995).
- [7] M. Turkyilmazoglu, J. W. Cole, and J. S. B. Gajjar, Absolute and Convective Instabilities in the Compressible Boundary Layer on a Rotating Disk, CLSCM Report CLSCM-1998-001, University of Manchester, Manchester, 1998.
- [8] O. E. Barcia, O. R. Mattos, and B. Tribollet, Anodic dissolution of iron in acid sulfate under mass transport control, *J. Electrochem. Soc.* 139, 446–453 (1992).
- [9] A. B. Geraldo, O. E. Barcia, O. R. Mattos, F. Huet, and B. Tribollet, New results concerning the oscillations observed for the system iron-sulphuric acid, *Electrochim. Acta* 44, 455–465 (1998).
- [10] J. Pontes, N. Mangiavacchi, A. R. Conceição, O. E. Barcia, O. E. Mattos, and B. Tribollet, Rotating Disk Flow Stability in Electrochemical Cells: Effect of Viscosity Stratification, *Phys. Fluids* 16(3), 707–716 (2004)
- [11] N. Mangiavacchi, J. Pontes, O. E. Barcia, O. E. Mattos, and B. Tribollet, Rotating Disk Flow Stability in Electrochemical Cells: Effect of the Transport of a Chemical Species, *Phys. Fluids* 19, 114109 (2007).
- [12] M. J. C. Esteves, M. J. E. M. Cardoso and O. E. Barcia, A Debye-Hückel Model for Calculating the Viscosity of Binary Strong Electrolyte Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 5021–5028 (2001).
- [13] Cuvelier, C., Segal, A., and van Steenhoven, A. A. (1986). *Finite Element Method and Navier-Stokes Equations*. Dordrecht, Holland.
- [14] Durran, D. (1998). *Numerical Methods for Waves Equations in Geophysical Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, 1ª Edição.
- [15] Hughes, T. and Brooks, A. (1982). A theoretical framework for Petrov-Glaerkin methods with discontinuous weighting functions: application

- to the streamline upwind procedure. Wiley, 1ª Edição.
- [16] Lee, M. J., Oh, B., and Kim, Y. B. (2001). Canonical fractional step methods and consistent boundary conditions for the incompressible Navier-Stokes equations. *Journal of Computational Physics*.
- [17] Pironneau, O. (1989). *Finite Element Methods for Flows*. Wiley, 1ª. edition.
- [18] Zienkiewicz, O. and Cheung, Y. (1965). Finite elements in the solution of field problems. *The Engineer*, 507-10ª Edição..
- [19] Zienkiewicz, O. C. and Taylor, R. L. (2000). *The Finite Element Method for Fluids Dynamics*. Wiley John and Sons, 5ª Edição.