

Marcelo Henrique de Araújo Santos Costa

Fenômenos de Transporte em Meios Porosos e
Interfaces Fractais

Fortaleza

14 de março de 2006

Marcelo Henrique de Araújo Santos Costa

Fenômenos de Transporte em Meios Porosos e Interfaces Fractais

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física

Orientador:
José Soares de Andrade Jr.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza

14 de março de 2006

*Aos Meus Pais,
João Hugo e Irene*

Agradecimentos

- Ao Prof. José Soares de Andrade Jr. pela valiosa oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, e por sua paciência e orientação;
- Ao Prof. Josué Mendes Filho pelo incentivo e, principalmente, por seu histórico empenho em prol da pós-graduação e dos estudantes do curso de Física da UFC;
- Ao Prof. Ascânio Dias Araújo por sua relevante contribuição a esse trabalho;
- Ao companheiro Érico Henrique por sua competente e imprescindível participação no trabalho de transporte de calor em dutos rugosos;
- Aos funcionários da secretaria e pós-graduação;
- Aos colegas de grupo pelo agradável convívio do dia-a-dia e discussões acadêmicas;
- Ao Luis Eduardo (Araras), Mariana e Lucas pelos inúmeros auxílios e dicas em relação às figuras;
- À UNIFOR, nas pessoas dos Profs. Nise Sanford Fraga e Roberto Ney Ciarlini pelo apoio recebido durante o período em que fiz parte de seu corpo docente.
- À Telma por seu precioso amor e compreensão.

Resumo

Neste trabalho investigamos diversos fenômenos de transporte tendo lugar através de meios irregulares por meio de simulação computacional. Inicialmente, tratamos do efeito da desordem crítica em redes percolantes de poros sujeitas à difusão e reação química. Verificamos a existência de três regimes distintos, determinados pelo parâmetro adimensional $\xi \equiv D/(Kl^2)$, onde D é a difusão molecular, K o coeficiente de reação química e l um comprimento característico. Para valores baixos de ξ , o fluxo de reagente que penetra a rede obedece à relação de escala clássica, $\Phi \sim L\xi^{1/2}$. Para valores intermediários de ξ , a influência da morfologia fractal do agregado de percolação resulta em um regime anômalo, $\Phi \sim L^{\alpha/2}\xi^\beta$, com um expoente $\beta \approx 0.34$. Para valores altos de ξ , o fluxo de reagente atinge um limite de saturação, Φ_{sat} , e escala com o tamanho do sistema na forma $\Phi_{\text{sat}} \sim L^\alpha$, onde $\alpha \approx 1.89$ corresponde à dimensão fractal do agregado incipiente de percolação. Em uma segunda etapa do trabalho, analisamos o efeito da geometria irregular na desativação sequencial de uma interface acessada por difusão. Aplicando o conceito de zona ativa, propomos uma conjectura que se constitui numa extensão do teorema de Makarov. Na terceira parte deste trabalho, investigamos o transporte estacionário de calor no escoamento de um fluido através de um tubo bidimensional, cujas paredes são interfaces irregulares. Mais uma vez, utilizando o conceito de zona ativa, investigamos o efeito da geometria da interface na eficiência de troca térmica do sistema em diferentes condições difusivo-convectivas. Em condições nas quais o mecanismo de transporte dominante é a condução, a comparação entre os resultados dos tubos liso e rugosos indica que o efeito da rugosidade é quase desprezível sobre a eficiência de dispositivos de transporte de calor. Por outro lado, quando a convecção torna-se dominante, a rugosidade passa a ter um papel importante e, em geral, o fluxo de calor e o comprimento da zona ativa aumentam com a rugosidade da interface de troca. Finalmente, mostramos que esse último comportamento está relacionado com as zonas de recirculação, presentes nas reentrâncias da geometria fractal.

Abstract

In this work, we investigate different transport phenomena through irregular media by means of numerical simulations. Initially, we study the effect of the critical percolation disorder on pore networks under diffusion-reaction conditions. Our results indicate the existence of three distinct regimes of reactivity, determined by the dimensionless parameter $\xi \equiv D/(Kl^2)$, where D is the molecular diffusivity of the reagent, K is its chemical reaction coefficient, and l is the length scale of the pore. At low values of ξ , the flux of the reacting species penetrating the network follows the classical scaling behavior, namely $\Phi \sim L\xi^{1/2}$. At intermediate values of ξ , the influence of the fractal morphology of the percolating cluster results in an anomalous behavior, $\Phi \sim L^{\alpha/2}\xi^\beta$, with an exponent $\beta \approx 0.34$. At high values of ξ , the flux of the reagent reaches a saturation limit, Φ_{sat} , that scales with the system size as $\Phi_{\text{sat}} \sim L^\alpha$, with an exponent $\alpha \approx 1.89$, corresponding to the fractal dimension of the sample-spanning cluster. In the second part of this work, we study how the irregularity of the geometry influences the sequential deactivation of an interface accessed by diffusion. By using the notion of active zone, we propose a conjecture which constitutes an extension of Makarov theorem. In the third part, we investigate the steady-state heat transport in a fluid flowing through a two-dimensional channel whose walls are irregular interfaces. Once more, we apply the notion of active zone to investigate the effect of the interface geometry on the heat exchange efficiency of the system for different conductive-convective conditions. Compared with the behavior of a channel with smooth interfaces and under conditions in which the mechanism of heat conduction dominates, the results indicate that the effect of roughness is almost negligible on the efficiency of the heat transport system. On the other hand, when the convection becomes dominant, the role of the interface roughness is to generally increase both the heat flux across the wall as well as the active length of heat exchange, when compared with the smooth channel. Finally, we show that this last behavior is closely related with the presence of recirculation zones in the reentrant regions of the fractal geometry.

Sumário

Lista de Figuras

1	INTRODUÇÃO	p. 15
2	CONCEITOS BÁSICOS	p. 18
2.1	Fractais	p. 18
2.1.1	Dimensão de Hausdorff-Besicovitch	p. 20
2.1.2	Auto-similaridade e dimensão de similaridade	p. 23
2.1.3	Método de contagem de caixas	p. 26
2.2	Percolação	p. 28
2.2.1	O modelo de Percolação	p. 28
2.2.2	O comprimento de correlação ξ	p. 35
2.2.3	Esqueleto condutor	p. 37
2.3	Difusão Anômala	p. 40
3	COMPORTAMENTO DE ESCALA EM PROCESSOS DE DIFUSÃO E REAÇÃO EM MEIOS POROSOS PERCOLATIVOS	p. 45
3.1	Introdução	p. 45
3.2	Formulação do Modelo	p. 47
3.3	Resultados	p. 51
3.4	Conclusões	p. 58
4	TRANSPORTE LAPLACIANO ATRAVÉS DE INTERFACES IRREGULARES 2D PARCIALMENTE PASSIVADAS: UMA EX-	

TENSÃO CONJECTURAL DO TEOREMA DE MAKAROV	p. 61
4.1 Introdução	p. 61
4.2 A célula difusiva	p. 64
4.3 O processo de passivação	p. 66
4.3.1 Passivação seqüencial de um poro liso	p. 68
4.3.2 Passivação seqüencial de uma superfície prefractal	p. 70
4.4 Discussão e conclusões	p. 73
5 TRANSPORTE DE CALOR EM DUTOS RUGOSOS	p. 75
5.1 Introdução	p. 75
5.2 Escoamento viscoso entre placas rugosas	p. 77
5.3 Transporte de calor entre placas rugosas	p. 88
5.4 Conclusões	p. 95
6 CONCLUSÕES	p. 97
Referências	p. 99
7 APÊNDICE	p. 103

Lista de Figuras

- 1 As seis primeiras gerações da curva de Koch. O iniciador (não mostrado) é um segmento de reta unitário. Em cada iteração, o terço intermediário de cada segmento de reta é substituído pelos outros dois lados de um triângulo equilátero, de tal forma que, na n -ésima geração, o comprimento da curva é dado por $L(n) = (4/3)^n$. O fractal matemático é obtido quando $n \rightarrow \infty$ e tem um comprimento infinito. p. 19
- 2 Medidas de uma curva "lisa" por compartimentos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais de tamanho δ (Feder 1988). p. 21
- 3 Medidas de uma superfície "lisa" empregando-se compartimentos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais de tamanho δ (Feder 1988). p. 22
- 4 Esquema de construção do triângulo de Sierpinski. O iniciador é um triângulo "cheio". O gerador elimina o triângulo central. O mesmo procedimento deve então ser aplicado recursivamente aos três triângulos restantes. No limite em que o número de iterações tende a infinito, obtemos o fractal matemático com $D = \log 3 / \log 2 \approx 1.58$ p. 25
- 5 Construção do conjunto de Cantor. O iniciador é um segmento de comprimento unitário. O gerador elimina o terço central do segmento. O procedimento se repete em cada um dos segmentos resultantes, até que, no limite em que o número de iterações tende a infinito, obtemos o fractal matemático para o qual $D = \log 2 / \log 3 \approx 0.63$ p. 25
- 6 Contorno do litoral sul da Noruega. A figura foi retirada de um atlas e digitalizada em uma resolução de aproximadamente 1800x1200 pixels. A malha quadrada que é mostrada tem um espaçamento $\delta \sim 50$ km (Feder 1988). p. 27

7	Gráfico logarítmico do número de caixas de tamanho δ necessárias para cobrir o litoral mostrado na Fig. 6 em função do espaçamento δ da malha utilizada. A linha reta corresponde ao melhor ajuste à função $N(\delta) \propto \delta^{-1}$. A dimensão fractal encontrada é $D \approx 1.52$ (Feder 1988).	p. 27
8	Efeito do aumento da probabilidade de ocupação p para uma rede de tamanho $L = 100$. Os valores de probabilidades são (a) $p = 0.4$, (b) $p = p_c$ e (c) $p = 0.65$. Nas figuras os agregados isolados estão em azul e o agregado percolante em vermelho.	p. 30
9	Rede de percolação típica de tamanho $L = 500$ no ponto crítico, $p_c = 0.593$. As cores indicam o intervalo de tamanho do agregado em ordem decrescente, começando com vermelho, verde oliva, cinza, preto, verde claro, verde escuro, azul claro e azul escuro.	p. 31
10	Probabilidade de um sítio pertencer ao maior agregado em uma rede de tamanho L em função da probabilidade de ocupação da rede p . A curva contínua foi obtida para $L = 100$ enquanto que a pontilhada para $L = 1000$. A linha vertical indica o valor de $p = p_c \approx 0.59$	p. 32
11	A massa do maior agregado $M(L, p)$ como função da dimensão linear L da rede quadrada em $p = p_c$. A linha sólida é o ajuste linear com o expoente dado por $D \approx 1.89$	p. 34
12	A massa do maior agregado $M(L, p)$ como função do logaritmo do tamanho L da rede quadrada, para $p < p_c$, com $p = 0.5$. A linha sólida foi construída ajustando-se os dados numéricos à expressão $M(L) = A + B \ln(L)$, com $A = -455.6 \pm 0.3$ e $B = 148.7 \pm 0.1$	p. 34
13	O agregado incipiente de percolação e, em destaque, o esqueleto condutor (vermelho). A rede tem topologia quadrada e tamanho $L = 512$ e o agregado foi gerado com uma probabilidade $p = p_c \approx 0.589$. As partes em cinza representam as ilhas isoladas.	p. 38
14	Gráfico em escala logarítmica da massa do esqueleto condutor em função do tamanho L da rede. Com o ajuste linear obtemos o expoente que corresponde a dimensão fractal do agregado condutor, $D_B = 1.64 \pm 0.02$	p. 39
15	Exemplo de caminhada aleatória bidimensional, composta por 1000 passos.	p. 40

- 16 Gráfico logarítmico do deslocamento quadrático médio, $R(n) = \langle r^2(n) \rangle^{1/2}$, de uma caminhada aleatória sobre agregados de percolação de uma rede bidimensional. A linha pontilhada serve como referência para uma inclinação $1/2$, i.e., diz respeito ao caso em que $d_w = 2$. (Stauffer 1994) . . . p. 43
- 17 Empacotamentos distintos quanto ao tamanho de *pellet* utilizado. O empacotamento à esquerda resulta em uma alta eficiência, mas tem o inconveniente de consumir grande quantidade de energia no bombeamento do reagente através do reator. À direita, embora o consumo de energia seja baixo, a eficiência também é baixa. O *design* ideal é aquele que proporciona alta eficiência, aliada a um baixo consumo de energia. . . . p. 46
- 18 Exemplo de rede porosa de tamanho 3x3 contendo apenas poros abertos ($p = 1$). Na direção vertical o contorno é periódico. p. 50
- 19 Campos do fluxo de massa em uma realização típica de uma rede quadrada percolante de tamanho 200x200 sujeita a diferentes condições reativo-difusivas especificadas pelo parâmetro $\xi \equiv D/(Kl^2) = (\lambda/l)^2$. (a) $\xi = 10^2$, (b) $\xi = 10^4$, (c) $\xi = 10^6$, (d) $\xi = 10^8$. A espessura de cada ligação é proporcional à magnitude do fluxo de massa do reagente através da mesma. p. 52
- 20 Diagrama esquemático de uma realização reativa do sistema para alto ξ . O volume ativo é formado pelo esqueleto condutor (linhas espessas) e pelas demais ligações ativas disponíveis para difusão e reação (linhas finas). Em contraste, o volume ativo do caso inerte difere drasticamente do volume reativo, sendo composto apenas pelas ligações pertencentes ao esqueleto condutor. p. 54
- 21 Gráfico em escala logarítmica do fluxo de massa do reagente Φ que penetra a rede de poros contra o parâmetro reativo-difusivo ξ . De baixo para cima, as linhas sólidas correspondem a redes no ponto crítico de percolação ($p_c = 0.5$) com tamanhos $L = 32, 64, 128, 256$ e 512 . Para efeito de comparação, mostramos também a linha pontilhada que é o resultado da simulação para uma rede completamente ocupada ($p = 1$). p. 55
- 22 Gráfico logarítmico do fluxo de saturação Φ_{sat} versus o tamanho do sistema L para redes no ponto crítico de percolação (círculos). A linha reta é o ajuste linear aos dados pelo método dos mínimos quadrados e o número indica a inclinação $\alpha = 1.89 \pm 0.03$ p. 56

- 23 Gráfico logarítmico do fluxo reescalado $\Phi/(pL)$ versus o parâmetro reativo-difusivo ξ em redes percolativas na criticalidade de tamanhos $L = 32, 64, 128, 256$ e 512 , quando vistas de baixo para cima. As linhas retas são as regressões lineares aos dados pelos mínimos quadrados nas regiões reativo-difusivas tradicional e anômala, com os números indicando as respectivas inclinações: 0.5 e $\beta = 0.34 \pm 0.02$. Para efeito de comparação, a inserção mostra os resultados para redes de poros crítica (linha sólida) e não crítica (linha pontilhada), ambas de tamanho $L = 512$ p. 57
- 24 Gráfico em escala logarítmica do *crossover* ξ_{\times} versus o tamanho do sistema L para redes no ponto crítico de percolação (círculos). A linha reta é o ajuste linear aos dados pelos mínimos quadrados com o número indicando a inclinação $z = 2.69 \pm 0.03$ p. 58
- 25 Colapso dos dados obtidos após o reescalamento de Φ e ξ com L^{α} e L^z , respectivamente. p. 59
- 26 Atividade de três interfaces distintas, submetidas a um campo Laplaciano e CC's de Dirichlet, representada pela espessura da camada na cor vermelha. A fração ativa L_{at}/L_p diminui com o aumento da irregularidade da interface. À direita, uma representação idealizada da distribuição de atividade na interface, na qual a atividade é considerada nula fora da zona ativa. p. 62
- 27 Representação esquemática da célula difusiva submetida ao processo de passivação. A interface reativa é irregular, a concentração do reagente obedece à equação de Laplace, e a linha fonte é mantida a uma concentração constante C_S . O mecanismo de passivação adotado ditará o tipo de condição de contorno num determinado subconjunto da interface, em determinado passo do processo de iteração. (a) Inicialmente, toda a interface obedece à CC de Dirichlet ($C = 0$). (b) Apenas as zonas mais expostas, mostradas em vermelho, entretanto, recebem a quase totalidade do fluxo. Após a passivação, essas mesmas zonas são desativadas (i.e., passam a obedecer a CC's de Neumann, $\partial C/\partial n = 0$) e a zona que concentra a maioria da atividade move-se para regiões mais profundas da geometria irregular. O teorema de Makarov sugere que o comprimento cumulativo da região em vermelho é da ordem do tamanho do sistema. p. 65

28	Diagrama esquemático do processo de passivação aplicado a um poro liso. A quantidade $L_{it}(p)$ da interface passivada (mostrada em vermelho) em cada iteração do processo permanece constante. É da ordem da metade do diâmetro de entrada L . O processo de passivação segue uma seqüência simples de translações da entrada do poro pelo mesma distância passivada $L_{it}(p)/2$ (mostrada em azul).	p. 68
29	Dependência da fração p do fluxo total com a razão L_{it}/L para o caso de um poro liso.	p. 69
30	Dependência da quantidade cumulativa passivada S_{it} em cada passo it do processo para o caso de um poro liso de largura $L = 40\ell$ e perímetro $L_p = 400\ell$. O gráfico em destaque mostra a seqüência correspondente para L_{it}	p. 70
31	Iterações da passivação da quarta geração do prefractal quadrático de Koch de dimensão fractal $D = \text{Log}5/\text{Log}3$. Nesse caso, o diâmetro L e o perímetro L_p são respectivamente iguais a 81ℓ e 625ℓ , em termos do limite de corte inferior. À esquerda, as linhas de isoconcentração da espécie em difusão em diferentes iterações do processo de passivação: (a) configuração inicial, (b) $it = 1$, (c) 3, (d) 5, (e) 7, e (f) 9. A concentração diminui de vermelho para azul. À direita, as interfaces correspondentes do prefractal com os elementos de parede não passivados, em vermelho, e passivados, em preto.	p. 72
32	Dependência do comprimento passivado cumulativo S_{it} em cada passo it do processo, para diferentes valores de p . A linha pontilhada corresponde ao perímetro da interface $L_p = 625\ell$. No detalhe, mostramos a seqüência correspondente para L_{it} . L_{it} permanece aproximadamente constante durante o processo até a completa passivação da interface que ocorre depois de 8 e 5 iterações para $p = 0.8$ e 0.9 , respectivamente.	p. 73

33	Diagrama esquemático do duto usado em nossas simulações. As paredes compõe-se de uma seqüência de células fractais com a geometria da curva quadrangular de Koch. O fluido escoá no estado estacionário da esquerda para direita com $Re \approx 1$. Uma temperatura constante T_0 é imposta à entrada, enquanto a temperatura de ambas as interfaces é T_w . Investigamos o transporte estacionário de calor no caso em que $T_0 > T_w$, i.e., o calor flui da região central do duto para as interfaces delimitadoras do mesmo.	p. 78
34	Modelos de dutos liso (no topo) e rugosos utilizados em nossas simulações. Cada duto rugoso, de cima para baixo, tem suas paredes horizontais representadas, pela primeira, segunda e terceira gerações, respectivamente, da curva quadrangular de Koch.	p. 79
35	Seção do duto rugoso, englobando duas células fractais de terceira geração. A figura mostra a malha computacional utilizada na discretização das equações envolvidas no fenômeno de transporte de momento e de calor.	p. 81
36	Esquema de resolução do sistema de equações algébricas gerado pelo método segregado de discretização.	p. 82
37	Esquema mostrando volumes de controle quadrangulares e seus centróides, onde os valores discretos das variáveis do sistema são avaliados. Os valores destas variáveis nas faces de cada volume são obtidos por um método de interpolação.	p. 84
38	Figura mostrando o perfil de velocidade na saída do duto. Na abscissa temos a distância ao centro do duto e na ordenada a velocidade dividida pela velocidade máxima. A linha sólida mostra um perfil parabólico e o símbolo “+” representa a velocidade em diferentes pontos da saída.	p. 87
39	Perfis de velocidade, na direção longitudinal, em duas seções do duto rugoso da geração 3. A primeira seção, à esquerda, penetra na reentrância fractal enquanto a segunda seção parte do centro do duto e chega até uma porção lisa na parede do duto. Os vetores evidenciam que as velocidades no interior da reentrância são inferiores àquelas no centro do duto.	p. 88
40	Vórtices formados nas reentrâncias das interfaces dos dutos rugosos. A ampliação mostra a cascata de vórtices com intensidades reduzidas à medida que penetramos na estrutura [77].	p. 89

41	Perfil de velocidade, em $y=h$, ao longo da entrada de comprimento l de uma das células fractais da parede do duto de geração 3.	p. 90
42	Campos de temperatura para diferentes valores do número de Péclet: (a) $Pe = 0.25$, (b) $Pe = 10$, (c) $Pe = 200$, (d) $Pe = 10^5$, e (e) $Pe = 10^7$. O valor da temperatura decresce do vermelho para o azul.	p. 91
43	Gráfico em escala logarítmica do fluxo de calor ϕ em função do Pe , para as diferentes gerações fractais. A linha sólida corresponde ao fluxo no duto liso enquanto as linhas tracejadas descrevem o fluxo das gerações 1, 2 e 3, respectivamente de baixo para cima. Todas as curvas colapsam para valores baixos e intermediários de Pe e, a partir de um certo <i>crossover</i> , o fluxo de calor passa a depender da rugosidade do duto.	p. 92
44	Célula fractal do duto da geração 3, com $Pe = 195$. A figura mostra um campo de temperaturas Laplaciano, em escala logarítmica, semelhante ao observado na Fig. 45, apresentando, porém, uma assimetria vertical decorrente do escoamento de fluido (da esquerda para a direita). . . .	p. 94
45	Resultado da simulação, exibindo a distribuição de temperatura, em escala logarítmica, numa célula prefractal da terceira geração. As condições de contorno para os elementos de parede da interface são do tipo Dirichlet ($T = T_w$) e o calor se propaga por difusão, proveniente de uma linha fonte horizontal mantida a uma temperatura constante T_0	p. 95
46	Gráfico logarítmico da variação do comprimento da zona ativa, L_a , com o número de Péclet, Pe . A linha sólida coresponde ao caso de um canal liso, enquanto a tracejada, a ponto-tracejada e a pontilhada representam o comportamento da primeira, segunda e terceira gerações prefractais, respectivamente.	p. 96

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o estudo de fenômenos de transporte em meios irregulares (naturais ou artificiais) é considerado um tema de pesquisa de grande relevância por causa de suas inúmeras aplicações tecnológicas e industriais, que abrangem áreas tão distintas como meio ambiente, engenharia química e civil, biomedicina, geofísica, etc [1, 2]. O desenvolvimento de técnicas de modelagem para a descrição de fenômenos de transporte em meios irregulares representa hoje um verdadeiro desafio científico, principalmente devido às limitações inerentes dos paradigmas clássicos pseudo-homogêneos [3, 4]. Esses modelos macroscópicos podem incorporar somente de maneira implícita as características geométricas dos meios desordenados reais [1]. Por exemplo, em catálise, o método de modelagem padrão encontrado na literatura é considerar a partícula catalítica como um sistema homogêneo, onde reagentes e produtos podem se difundir (difusão molecular ou de Knudsen) e reagir de acordo com um dado coeficiente de transporte efetivo e um mecanismo intrínseco de reação química.

O formalismo difusivo clássico, válido somente para geometrias ditas Euclidianas, não pode ser utilizado como uma representação macroscópica para fenômenos de transporte em alguns tipos de sistemas desordenados. No caso de certas espécies de meios porosos, as limitações dessa teoria de transporte tradicional podem ser explicadas em termos de uma heterogeneidade estrutural intrínseca da geometria complexa do espaço de poros, causando modificações relevantes no comportamento difusivo do sistema. Esse desvio com relação ao comportamento clássico é comumente conhecido como difusão anômala e ocorre usualmente na forma de regime subdifusivo [5, 6]. Em um estudo recente [7], por exemplo, o problema de difusão e reação química em redes percolativas críticas [6] foi investigado. Os resultados provenientes de simulações em larga escala indicam que, no regime de escala associado ao processo reativo-difusivo, a efetividade de catalisadores porosos reais pode ser largamente subestimada se o aspecto auto-similar do espaço de poros não for levado em consideração.

Sob um prisma conceitual mais abrangente, o problema de difusão e reação química em geometrias irregulares (como, por exemplo, em redes de poros desordenadas, agregados e superfícies fractais e espaços de poros fractais) e suas conseqüências imediatas sobre as propriedades reativas de catalisadores porosos, têm sido amplamente estudados [8, 9, 10, 11, 12]. Ao nível mesoscópico, em particular, o papel da forma do poro ou da morfologia da superfície reativa sobre as difusividades e reatividades globais do catalisador têm também sido objeto de interesse da comunidade científica [13, 14]. Vale citar que modelos fractais têm sido freqüentemente utilizados como uma descrição mais realística de geometrias rugosas complexas, principalmente no estudo de difusividade de Knudsen e na reatividade de poros irregulares [15, 16, 17]. O conceito de fractalidade tem também aplicações na modelagem da geometria de superfícies de vários materiais desordenados, incluindo suportes catalíticos e adsorventes porosos [18].

Apesar de todos esses estudos, ainda há controvérsias acerca do efeito da acessibilidade não-uniforme de sítios ativos em uma superfície irregular. Devido a efeitos de *screening*, mesmo se considerássemos os sítios ativos espacialmente distribuídos de maneira uniforme na superfície, as regiões correspondentes a protuberâncias apresentariam alta eficiência em detrimento das partes profundas dos *fiordes* que são de acesso muito mais difícil. Em conseqüência, sob certas condições controladas por difusão, a eficiência da superfície pode ser substancialmente diferente daquela esperada levando-se em conta somente sua atividade nominal. É o que se verifica, por exemplo, em eletroquímica, com o benefício da disponibilidade de evidências experimentais diretas. A atividade não-uniforme durante o transporte linear através de interfaces irregulares de eletrodos é passível de explicação em termos de um efeito de *screening*. A pesquisa nessa área vem se desenvolvendo intensamente em anos recentes [19, 20] e tem se voltado fundamentalmente à introdução, ao cálculo e à aplicação do conceito de zona ativa em transporte Laplaciano através de interfaces irregulares.

Portanto, o presente estudo justifica-se pelas enormes potencialidades das técnicas computacionais de modelagem e simulação que desenvolvemos, testamos com sucesso e pretendemos utilizar e estender. É importante salientar o grande interesse fundamental e aplicado (tecnológico) acerca dos materiais e temas que selecionamos. Sob um ponto de vista mais macroscópico, o nosso interesse neste estudo é investigar o efeito da desordem crítica em redes de poros sujeitas à difusão e reação química. Subseqüentemente, em uma escala mais microscópica, procuraremos elucidar o efeito da geometria irregular sobre a atividade de superfícies absorvedoras em sistemas Laplacianos.

No capítulo 2, introduzimos conceitos básicos tradicionalmente utilizados como ferramentas na investigação dos fenômenos de transporte em meios irregulares, a saber, a teoria da percolação, leis de escala e fractais. Além disso, apresentamos ainda uma breve discussão sobre o expoente de difusão anômala.

No capítulo 3, investigamos as propriedades de escala da eficiência catalítica de redes porosas bidimensionais no ponto crítico de percolação. Mostramos, com o uso de simulações computacionais, que a análise de escala de tamanho finito do sistema percolativo é compatível com um argumento de escala que descreve a dependência da eficiência com o tamanho do sistema e as condições reativo-difusivas.

No capítulo 4, investigamos a desativação seqüencial de uma interface irregular acessada por difusão. Aplicando o conceito de zona ativa, propomos então uma conjectura que se constitui numa extensão do teorema de Makarov.

No capítulo 5, aplicamos o conceito de zona ativa para investigar o transporte estacionário de calor no escoamento de um fluido através de um tubo bidimensional, cujas paredes são interfaces irregulares. Por meio de simulações computacionais, investigamos o efeito da geometria da interface na eficiência de troca térmica do sistema em diferentes condições difusivo-convectivas. Quando comparados ao comportamento de um tubo liso e em condições nas quais o mecanismo dominante é a convecção, nossos resultados mostram que a atividade da interface pode ser consideravelmente subestimada, se as particularidades da geometria irregular não forem consideradas adequadamente.

Por fim, no capítulo 6 apresentamos conclusões gerais acerca do trabalho que desenvolvemos, bem como sugestões e perspectivas para trabalhos futuros.

2 CONCEITOS BÁSICOS

No presente capítulo, pretendemos revisar alguns dos aspectos básicos das técnicas que foram empregadas na abordagem dos problemas de fenômenos de transporte em meios irregulares, temas dos capítulos seguintes. Na seção 2.1, tratamos dos fractais, dando ênfase às propriedades que os distinguem dos objetos tradicionais da geometria *Euclidiana*. Na seção 2.2, discorremos sobre a teoria da percolação e as leis de escalas envolvidas em tal processo. Por fim, na seção 2.3, abordamos brevemente a difusão anômala.

2.1 Fractais

O termo fractal foi criado por Mandelbrot inspirado na palavra latina *fractus*, que significa fragmentado ou irregular, para designar objetos que são demasiadamente "rugosos" para serem adequadamente descritos pelas formas regulares da geometria *Euclidiana*. Em seu célebre livro *Les Objects Fractals*, Mandelbrot descreveu um fractal como "um conjunto para o qual a dimensão de Hausdorff-Besicovitch é estritamente superior à sua dimensão topológica". Embora a definição de dimensão de Hausdorff-Besicovitch só seja abordada mais adiante, o que importa aqui é que essa definição, apesar de correta e precisa do ponto de vista matemático, acaba não sendo satisfatória por excluir alguns fractais. Assim, posteriormente, Mandelbrot tentou outra definição, pouco rigorosa e que simplesmente faz referência ao aspecto auto-similar de tais objetos: "um fractal é uma forma composta por partes que, de alguma forma, são similares ao todo" [21]. Mesmo sem uma definição definitiva para o termo, é certo que as definições anteriores abordam duas propriedades características dos fractais: (i) dimensão fractal, em geral, não-inteira e (ii) auto-similaridade ou invariância de escala.

Para ilustrar tais propriedades, apresentamos na Fig. 1 a curva de Koch. A simples observação do esquema de construção desse fractal evidencia o seu aspecto auto-similar,

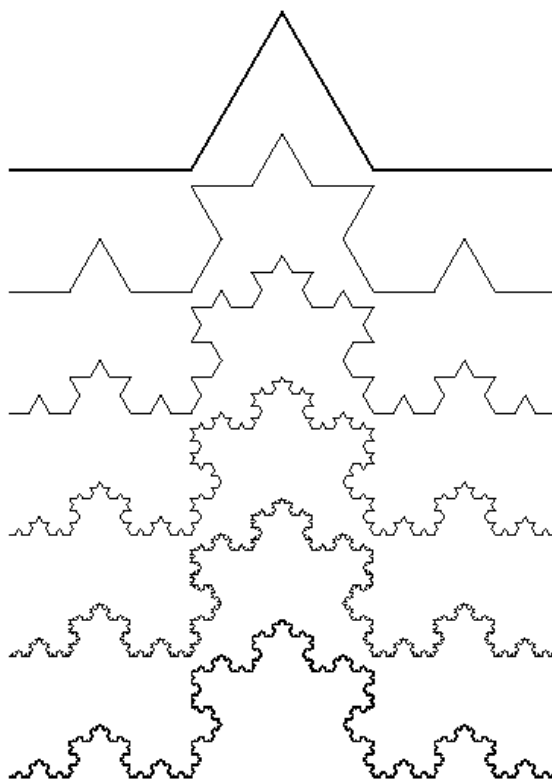


Figura 1 As seis primeiras gerações da curva de Koch. O iniciador (não mostrado) é um segmento de reta unitário. Em cada iteração, o terço intermediário de cada segmento de reta é substituído pelos outros dois lados de um triângulo equilátero, de tal forma que, na n -ésima geração, o comprimento da curva é dado por $L(n) = (4/3)^n$. O fractal matemático é obtido quando $n \rightarrow \infty$ e tem um comprimento infinito.

uma vez que torna-se evidente que ele é formado por quatro cópias dele mesmo, reduzidas em $1/3$, cada uma delas também consistindo de outras quatro cópias menores e assim sucessivamente. Outro aspecto interessante desse objeto é que, ao contrário de um segmento de reta, que é liso, o seu contorno é extremamente rugoso, exibindo irregularidades que persistem até escalas de comprimento arbitrariamente pequenas. Como consequência, mesmo ocupando uma porção finita do plano, esse fractal matemático tem um comprimento infinito. Mais adiante, veremos que essa propriedade, incompatível com um objeto *Euclidiano*, está relacionada ao fato de sua dimensão fractal ser superior a sua dimensão topológica.

Convém ainda acrescentar que a curva de Koch pertence a uma categoria de fractais denominados *fractais determinísticos*. Esses objetos são auto-similares no sentido mais rigoroso da palavra, sendo claramente compostos por partes que são réplicas menores de si mesmos. Entretanto, existe ainda outra categoria de fractais, denominados de *fractais estatísticos*, para os quais a auto-similaridade se manifesta apenas de forma estatística, não podendo ser "visualizada" como no exemplo da curva de Koch. Um exemplo de fractal estatístico é o agregado incipiente de percolação, que será discutido na seção 2.2.1. Fractais estatísticos são extremamente úteis na modelagem de fenômenos naturais, pois o mundo em que vivemos é rico em formas fractais (naturais ou produzidas pelo ser humano), a grande maioria das quais possui algum grau de desordem aleatória. São quase incontáveis os exemplos dessa categoria de fractais, dentre os quais podemos citar: o contorno de um litoral, a trajetória de uma partícula em movimento Browniano, montanhas, preços de comodites, os brônquios, o sistema circulatório, etc.

2.1.1 Dimensão de Hausdorff-Besicovitch

Essencial ao estudo dos fractais é o conceito de dimensão fractal. A fim de se obter tal dimensão, é de fundamental importância a noção de medida de um conjunto de pontos no espaço. Uma forma simples de se obter essa medida é dividindo o objeto a ser medido em pequenos compartimentos de tamanho δ , conforme exemplificado na Fig. 2. Podemos, por exemplo, associar um comprimento a essa curva, se encontrarmos o número $N(\delta)$ de compartimentos unidimensionais em que a mesma pode ser dividida. Para uma curva "lisa" (sem irregularidades), esperamos que $N(\delta) = L_0/\delta$, onde L_0 é o comprimento da

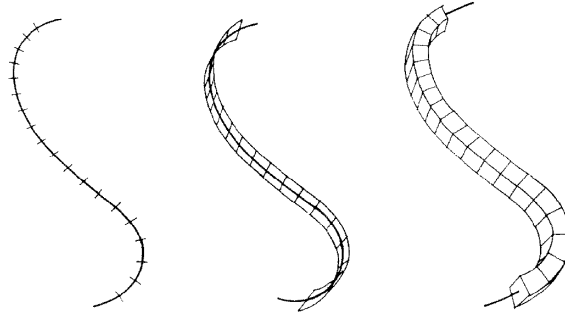


Figura 2 Medidas de uma curva "lisa" por compartimentos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais de tamanho δ (Feder 1988).

curva. Portanto, o comprimento dessa curva pode ser obtido pela expressão

$$L = \lim_{\delta \rightarrow 0} N(\delta) \delta = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{L_0}{\delta} \right) \delta = L_0 \delta^0 = L_0.$$

Assim, no limite $\delta \rightarrow 0$, a medida L tende assintoticamente ao comprimento da curva e torna-se independente de δ .

Seguindo o mesmo raciocínio, se considerarmos a área δ^2 dos compartimentos bidimensionais, conforme mostrado na Fig. 2, verificaremos que a área desse objeto é dada por

$$A = N(\delta) \delta^2 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{L_0}{\delta} \right) \delta^2 = \lim_{\delta \rightarrow 0} L_0 \delta = 0.$$

De forma semelhante, temos para seu volume

$$V = N(\delta) \delta^3 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{L_0}{\delta} \right) \delta^3 = \lim_{\delta \rightarrow 0} L_0 \delta^2 = 0$$

Assim, para uma curva bem comportada, a única medida de interesse é o seu comprimento, pois a sua área e o seu volume são nulos.

Se considerarmos agora o conjunto de pontos representado pela superfície mostrada na Fig. 3, verificaremos, utilizando um procedimento semelhante, que a medida de sua área pode ser expressa por

$$A = N(\delta) \delta^2 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{A_0}{\delta^2} \right) \delta^2 = \lim_{\delta \rightarrow 0} A_0 \delta^0 = A_0.$$

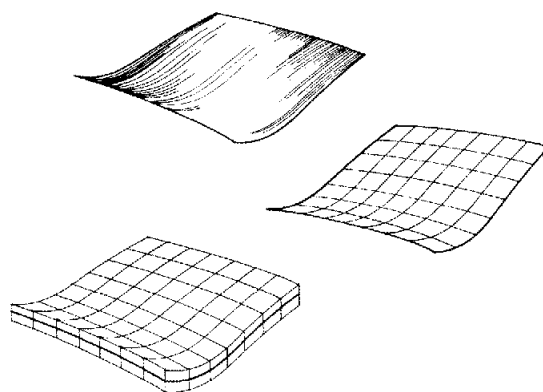


Figura 3 Medidas de uma superfície "lisa" empregando-se compartimentos unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais de tamanho δ (Feder 1988).

Por outro lado, a medida de seu volume é dada por

$$V = N(\delta) \delta^3 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{A_0}{\delta^2} \right) \delta^3 = \lim_{\delta \rightarrow 0} A_0 \delta = 0,$$

que, como esperado, é nula para $\delta \rightarrow 0$. Da mesma forma, podemos associar um comprimento a essa superfície, o qual pode ser expresso por

$$L = N(\delta) \delta = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{A_0}{\delta^2} \right) \delta = \lim_{\delta \rightarrow 0} A_0 \delta^{-1}.$$

Tal comprimento diverge quando δ se torna arbitrariamente pequeno, o que é um resultado aceitável, já que é impossível cobrir uma superfície com um número finito de segmentos de reta. Conseqüentemente, a única medida útil para uma superfície bem comportada, como a apresentada na Fig. 3, é a sua área.

A noção de medida que acabamos de discutir contempla apenas os casos usuais em que a dimensão do conjunto medido é inteira. Essa dimensão inteira é a chamada dimensão topológica (D_T) e intuitivamente a associamos ao número de variáveis independentes necessárias para descrever um dado conjunto, sendo, por exemplo, $D_T = 1$ para um segmento de reta, $D_T = 2$ para um retângulo e $D_T = 3$ para um cubo. No entanto, a existência de objetos dotados de uma estrutura complexa, como é o caso da curva de Koch, a qual tem dimensão topológica 1 mas um comprimento que diverge, nos sugere a necessidade de buscar uma generalização do conceito de medida e, conseqüentemente, de dimensão.

A dimensão de Hausdorff-Besicovitch (D) de um conjunto S é a dimensão crítica para

a qual a medida M_d muda de zero para infinito:

$$M_d(\mathcal{S}) = \lim_{\delta \rightarrow 0} N(\delta) \delta^d = \begin{cases} 0, & d > D \\ \infty, & d < D \end{cases}, \quad (2.1)$$

onde $N(\delta)$ é o número de compartimentos de tamanho δ em que o conjunto \mathcal{S} é dividido [21]. A quantidade $M_d(\mathcal{S})$ é denominada a *medida d* do conjunto \mathcal{S} e seu valor, em geral, é finito, mas pode assumir qualquer valor real não-negativo, ou mesmo infinito. Devemos notar ainda que a dimensão D é uma propriedade local, pois mede a propriedade do conjunto \mathcal{S} no limite em que o tamanho δ dos compartimentos tende a zero.

Retornando ao exemplo da Fig. 3, podemos verificar que, para uma superfície "lisa", $D = 2$. De igual modo, $D = 1$ para uma curva "lisa" e $D = 3$ para um cubo ou uma esfera, por exemplo. Portanto, para objetos *Euclidianos*, a dimensão de Hausdorff-Besicovitch coincide sempre com a dimensão topológica. Contudo, veremos a seguir que, para fractais, em geral, D é um número não-inteiro e superior a D_T .

2.1.2 Auto-similaridade e dimensão de similaridade

Conforme já comentado anteriormente, a auto-similaridade designa a propriedade pela qual um conjunto é formado por partes que tenham alguma semelhança com o todo. De acordo com Mandelbrot [22], uma maneira mais formal de expressar a auto-similaridade, é a seguinte: "Um conjunto finito de pontos \mathcal{S} do espaço *Euclidiano* é dito auto-similar em relação aos fatores r_i , se puder ser repartido em N subconjuntos \mathcal{S}_i , tais que cada um dos \mathcal{S}_i seja congruente a \mathcal{S} por um fator r_i ". A palavra congruente significa que, além de reduzido, o conjunto pode ser girado, transladado ou refletido para obter os \mathcal{S}_i .

Um exemplo é a curva de Koch, mostrada na Fig. 1, pois pode ser dividida em $N = 4$ partes congruentes, reduzidas por um fator $r = 1/3$. Mas a auto-similaridade não é uma propriedade exclusiva dos fractais, pois os objetos *Euclidianos* também podem ser auto-similares. Um quadrado, por exemplo, pode ser dividido em $N = 9$ partes congruentes, reduzidas por um fator $r = 1/3$. É ainda importante ressaltar que a operação de auto-similaridade não é única para cada conjunto. Considerando o quadrado novamente, é fácil verificar que podemos dividi-lo em qualquer número inteiro $N = (1/r)^2$ de partes, onde r é o fator de redução. O mesmo acontece com um cubo, para o qual $N = (1/r)^3$, e um segmento de reta, para o qual $N = (1/r)$.

A propósito, o fato de existir uma relação entre o fator de escala r e o número N

de partes congruentes em que o objeto original pode ser dividido, enseja a definição de uma dimensão própria para tais objetos, a chamada dimensão de similaridade (D_S). De fato, a generalização da relação entre r e N para objetos auto-similares nos conduz a uma expressão na forma $N = (1/r)^{D_S}$, de onde podemos encontrar que

$$D_S = \log(N)/\log(1/r). \quad (2.2)$$

Para fractais auto-similares (determinísticos), a dimensão de Hausdorff-Besicovitch é igual à dimensão de similaridade, razão pela qual passaremos a representar a dimensão de similaridade simplesmente por D .

Agora, aproveitando a simplicidade da Eq. (2.2), podemos prontamente calcular a dimensão fractal de alguns objetos auto-similares. Começemos pelos objetos tradicionais. Conforme já comentado, um segmento de reta pode ser dividido em N partes congruentes, cada uma das quais reduzidas por um fator $r = 1/N$, logo, sua dimensão fractal é $D = \log N / \log(1/r) = 1$. Analogamente, podemos verificar que para um quadrado $D = 2$ e para um cubo $D = 3$. Como esperado, para esses objetos $D = D_T$.

Para o caso dos fractais, podemos começar examinando o triângulo de Sierpinski, mostrado na Fig. 4. Como podemos observar, esse objeto pode ser dividido em $N = 3$ partes congruentes, reduzidas por um fator $r = 1/2$, logo, tem dimensão fractal $D = \log 3 / \log 2 \approx 1.58$. Analogamente, para o conjunto de Cantor, mostrado na Fig. 5, podemos encontrar $D = \log 2 / \log 3 \approx 0.63$, enquanto que para a curva de Koch, $D = \log 4 / \log 3 \approx 1.26$.

Após esses cálculos, é possível ter uma idéia intuitiva do significado da dimensão fractal. Podemos entendê-la como uma medida de quão irregular o conjunto é, ou de quanto ele preenche o espaço em que está imerso. A dimensão do conjunto de Cantor, por exemplo, está entre 0 e 1, o que significa que, embora ele não seja capaz de preencher completamente uma reta, é ainda mais denso do que um conjunto de pontos. Por outro lado, a curva de Koch, cuja dimensão topológica é 1, tem um contorno tão irregular que, embora não preencha o plano, é certamente mais denso do que um segmento de reta liso, portanto, é esperado que sua dimensão fractal seja intermediária entre o valor correspondente a uma reta e um plano.

Uma extensão da auto-similaridade é o conceito de auto-afinidade [22]. Nessa situação mais geral, as contrações podem ser não-isotrópicas, i.e., os fatores de contração r_i podem ser diferentes ao longo de cada direção ortogonal. Conseqüentemente, a Eq. (2.2) deixa de ser válida e a dimensão de similaridade passa a ser definida [21] como o valor D_S para

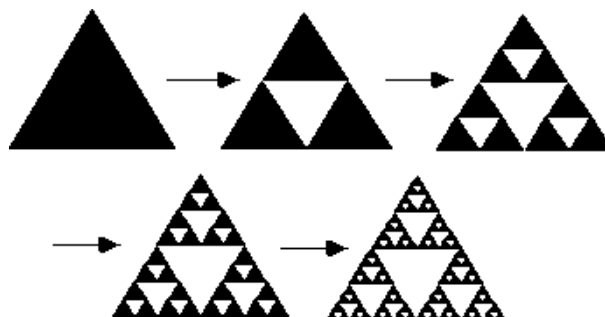


Figura 4 Esquema de construção do triângulo de Sierpinski. O iniciador é um triângulo "cheio". O gerador elimina o triângulo central. O mesmo procedimento deve então ser aplicado recursivamente aos três triângulos restantes. No limite em que o número de iterações tende a infinito, obtemos o fractal matemático com $D = \log 3 / \log 2 \approx 1.58$.

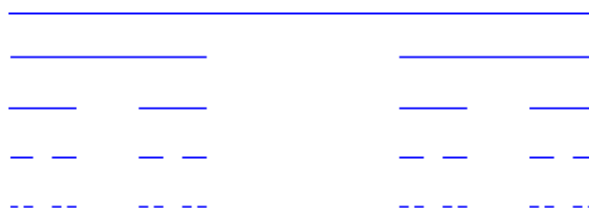


Figura 5 Construção do conjunto de Cantor. O iniciador é um segmento de comprimento unitário. O gerador elimina o terço central do segmento. O procedimento se repete em cada um dos segmentos resultantes, até que, no limite em que o número de iterações tende a infinito, obtemos o fractal matemático para o qual $D = \log 2 / \log 3 \approx 0.63$.

o qual

$$\sum_i r_i^{D_S} = 1. \quad (2.3)$$

Se os fatores de contração forem iguais, ou seja, $r_i = r$, para todo i , a Eq. (2.2) pode ser recuperada da Eq. (2.3).

2.1.3 Método de contagem de caixas

Embora a definição de dimensão de Hausdorff-Besicovitch nos capacite a determinar a dimensão de fractais matemáticos, como é o caso dos fractais determinísticos, precisamos recorrer a métodos numérico-computacionais para encontrar a dimensão dos fractais envolvidos em fenômenos naturais, uma vez que a complexidade maior dos fractais estatísticos torna inviável, na prática, o uso direto da definição matemática. Com esse propósito, vários métodos já foram propostos, sendo um dos mais utilizados o método de contagem das caixas (*box counting method*) que baseia-se na divisão do objeto em pequenos compartimentos de tamanho δ [21].

Primeiramente, vamos reexaminar a Eq. (2.1). É fácil constatar que, no limite assintótico em que $\delta \rightarrow 0$, para que a medida M_d tenha um valor finito em $d = D$, o fator $N(\delta)$ deve crescer na mesma velocidade em que o fator $1/\delta^D$ diminui, ou seja,

$$N(\delta) \propto \frac{1}{\delta^D}. \quad (2.4)$$

A dimensão fractal pode então ser determinada por meio da inclinação do gráfico logarítmico do número de caixas $N(\delta)$ em função do espaçamento δ .

Um exemplo clássico que pode ser abordado por tal método é o problema da medida do comprimento de um litoral [22]. Na Fig. 6, mostramos uma parte do litoral da Noruega e uma das malhas quadradas empregadas no processo de medida. A idéia é utilizar valores de espaçamento δ cada vez menores e, para cada um deles, contar o número $N(\delta)$ de caixas necessárias para sobrepor todos os pontos que formam o contorno do litoral. O resultado correspondente ao litoral da Noruega é apresentado na Fig. 7, onde constatamos que esse litoral tem uma dimensão fractal $D \approx 1.52$.

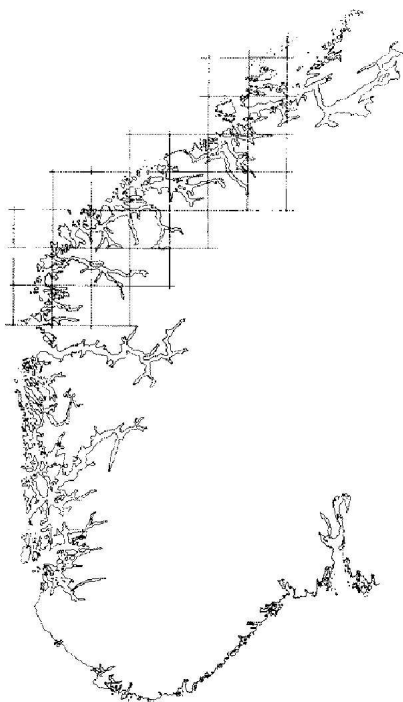


Figura 6 Contorno do litoral sul da Noruega. A figura foi retirada de um atlas e digitalizada em uma resolução de aproximadamente 1800x1200 pixels. A malha quadrada que é mostrada tem um espaçamento $\delta \sim 50$ km (Feder 1988).

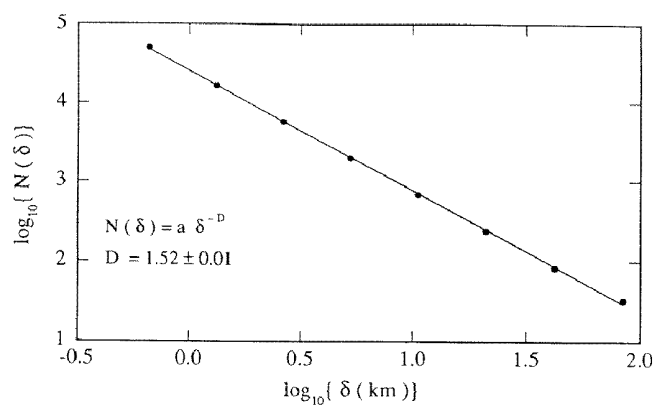


Figura 7 Gráfico logarítmico do número de caixas de tamanho δ necessárias para cobrir o litoral mostrado na Fig. 6 em função do espaçamento δ da malha utilizada. A linha reta corresponde ao melhor ajuste à função $N(\delta) \propto \delta^{-1}$. A dimensão fractal encontrada é $D \approx 1.52$ (Feder 1988).

2.2 Percolação

O estudo da desordem estrutural é imprescindível para uma melhor compreensão de muitos processos físicos. Devido às suas inúmeras aplicações e grande interesse científico, sistemas desordenados vêm sendo investigados há muito tempo [1, 6, 23]. Muitos experimentos foram feitos para melhor entender essa classe de sistemas e novos métodos teóricos foram desenvolvidos para a interpretação dos resultados experimentais. Entre esses métodos encontra-se uma poderosa ferramenta para modelagem de desordem que é a *teoria da percolação*.

A teoria da percolação foi primeiramente introduzida por *Broadbent* e *Hammersley* [24] em 1957 com o objetivo de estudar um fluido escoando através de uma estrutura desordenada. O termo percolação faz referência a um modelo de desordem binária no qual a aleatoriedade está na distribuição de tipos de elementos numa rede, por exemplo, condutores ou isolantes. Uma característica bastante peculiar no modelo de percolação é a presença de um ponto crítico p_c , quando se faz variar a probabilidade de ocupação. Esse valor crítico da probabilidade corresponde ao limiar abaixo do qual há perda global de conectividade da estrutura formada. Em p_c ocorre uma transição de fase de segunda ordem, por exemplo, na probabilidade de um sítio pertencer ao agregado infinito.

2.2.1 O modelo de Percolação

Em decorrência de sua generalidade, o modelo de percolação pode ser implementado de muitas formas. As mais conhecidas são a percolação de sítios e a de ligações. Nos deteremos aqui à descrição do modelo de percolação de sítios, sendo a extensão para ligações imediata. Consideremos o processo de alocação de sítios em uma rede com uma determinada probabilidade de ocupação p . A probabilidade de um sítio existir na rede é então dada por p e a desse mesmo sítio não existir é dada por $(1-p)$. Se os sítios forem distribuídos aleatoriamente na rede, existe a possibilidade de diversos sítios serem alocados próximos uns dos outros, ou seja, serem vizinhos formando um agregado de percolação. Esse agregado deve assim ocupar uma parte cada vez maior da rede, à medida que essa probabilidade vai aumentando. Em um determinado valor de probabilidade p_c , o agregado apresenta ramificações que conseguem atingir quase todas as regiões da rede e dessa forma conectar lados opostos da mesma. Nesse ponto, caracteriza-se a formação de um *agregado percolante*. A condição de percolação é que o transporte não esteja confinado, ou seja, que

exista um agregado condutor que atravesse toda a rede. Na probabilidade crítica, o processo de percolação sofre uma transição de um estado apenas localmente conectado para um estado onde a conexão se estende indefinidamente por toda rede. Mais precisamente, simulações com redes de tamanho suficientemente grande, indicam que a probabilidade de existir um agregado percolante vai a zero com $L \rightarrow \infty$ quando $p < p_c$. No caso de transporte elétrico, considerando que os sítios sejam conectados com seus primeiros vizinhos através de ligações (condutoras) no ponto crítico, $p_c = 0.5927$ [6], o agregado percolante formado permitirá que haja corrente elétrica fluindo através da rede quando aplicada uma diferença de potencial entre os extremos da mesma. Essa propriedade do agregado percolante justifica a sua utilização, por exemplo, como um paradigma para geometria de meios porosos quando se tem interesse em estudos envolvendo fenômenos de transportes através de estruturas porosas desordenadas. A Fig. 8 mostra alguns agregados gerados utilizando o modelo de percolação de sítios para valores distintos da probabilidade p . Para baixos valores de p formam-se apenas pequenos agregados. Quando a probabilidade atinge o seu valor crítico $p = p_c$, surge então um agregado percolante típico. Com a probabilidade acima de p_c temos o agregado percolante ocupando quase toda a extensão da rede. Em $p = p_c$, além do agregado percolante observam-se vários outros agregados de tamanho menor. A distribuição de tamanho dos agregados no ponto crítico de percolação segue uma lei de potência caracterizando a existência de agregados de todos os tamanhos possíveis [21]. Podemos ilustrar esse fato com o auxílio da Fig. 9, onde mostramos para uma rede de tamanho $L = 500$ vários agregados com diferentes tamanhos. As cores correspondem aos diferentes intervalos de tamanhos.

No estudo de percolação podemos definir $P(L, p)$ como a fração de sítios pertencentes ao agregado percolante numa rede de tamanho L e probabilidade de ocupação p . Para valores muito grandes de L , a probabilidade $P(L, p)$ converge para um valor limite

$$P_\infty(p) = \lim_{L \rightarrow \infty} P(L, p). \quad (2.5)$$

Se $P_\infty(p) \neq 0$, o agregado percolante existe e ocupa uma fração finita da rede determinada pela razão entre o tamanho $M(L, p)$ do agregado, quantificado pelo número de sítios pertencente a esse agregado, e o número total de sítios na rede, L^d . Portanto, podemos escrever que

$$P_\infty(p) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{M(L, p)}{L^d} \quad (2.6)$$

onde d é dimensão topológica da rede. Como resultado desta última equação, é fácil perceber que

$$P_\infty(p) \neq 0 \Leftrightarrow M(L, p) \propto L^d ; L \rightarrow \infty, \quad (2.7)$$

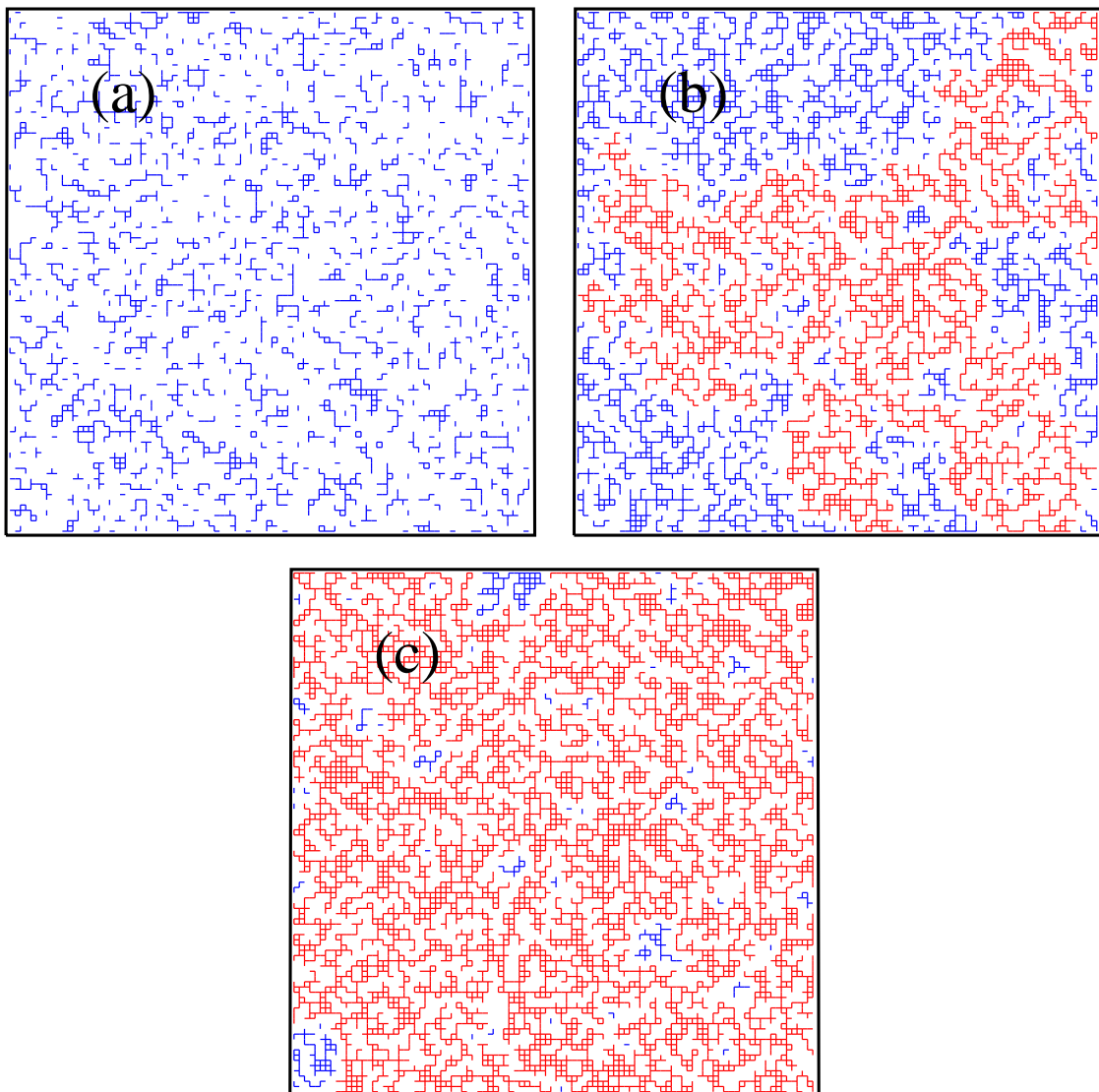


Figura 8 Efeito do aumento da probabilidade de ocupação p para uma rede de tamanho $L = 100$. Os valores de probabilidades são (a) $p = 0.4$, (b) $p = p_c$ e (c) $p = 0.65$. Nas figuras os agregados isolados estão em azul e o agregado percolante em vermelho.

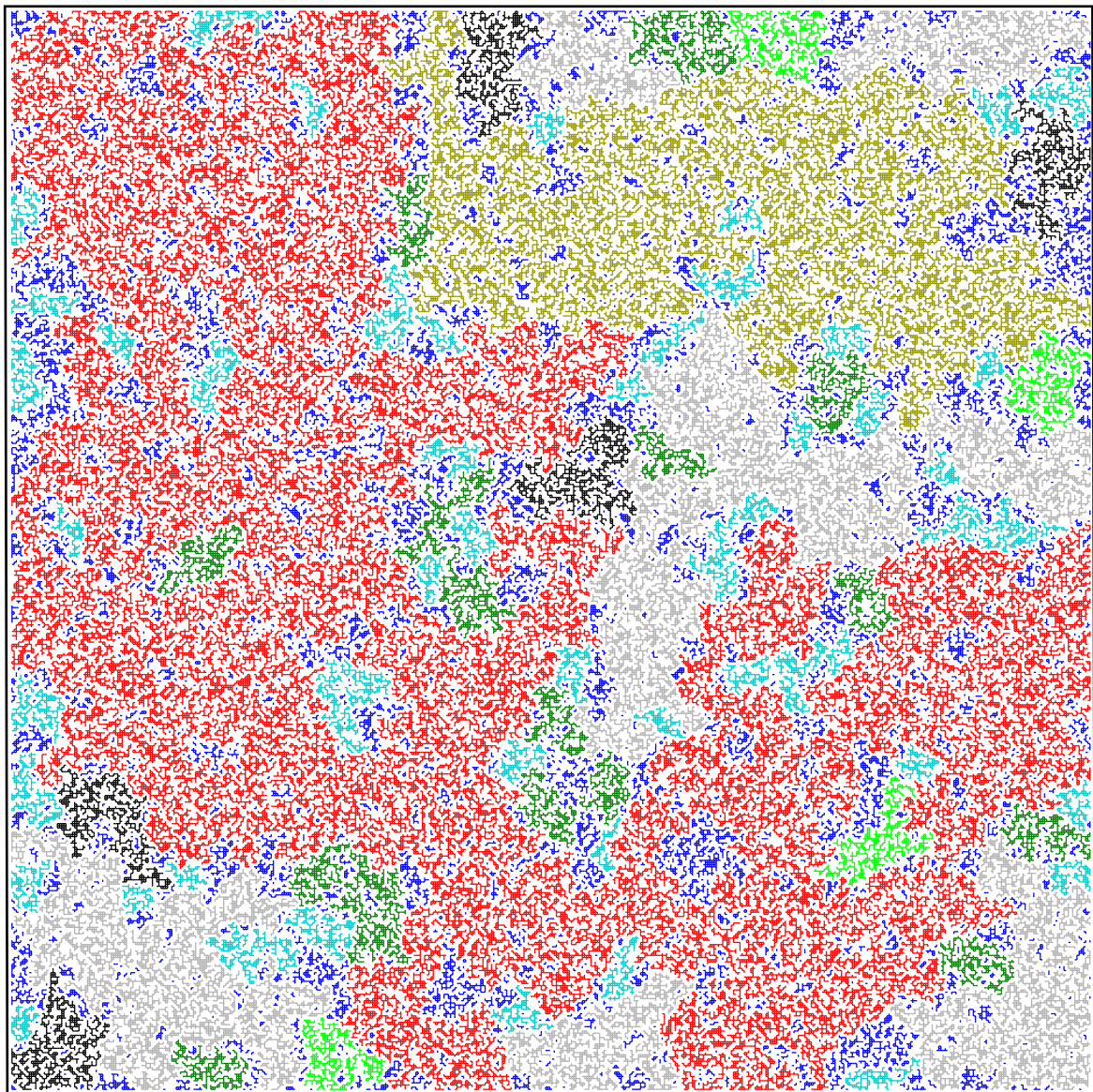


Figura 9 Rede de percolação típica de tamanho $L = 500$ no ponto crítico, $p_c = 0.593$. As cores indicam o intervalo de tamanho do agregado em ordem decrescente, começando com vermelho, verde oliva, cinza, preto, verde claro, verde escuro, azul claro e azul escuro.

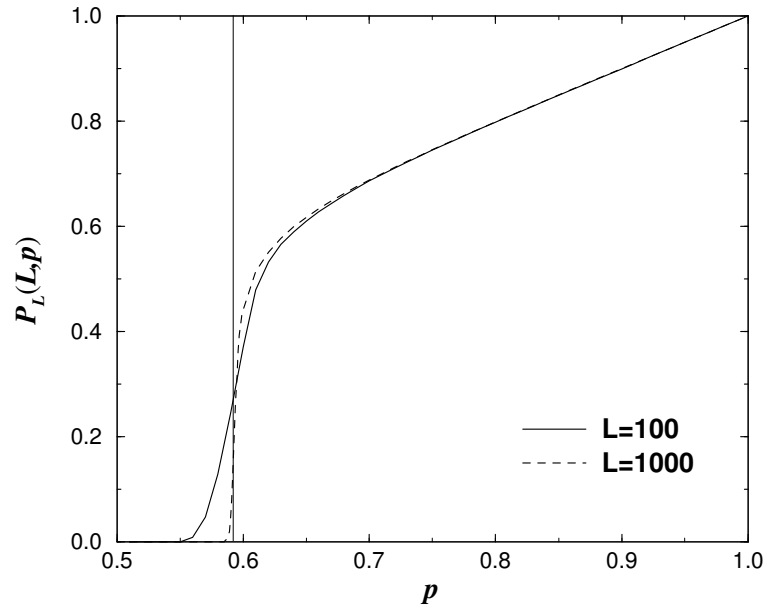


Figura 10 Probabilidade de um sítio pertencer ao maior agregado em uma rede de tamanho L em função da probabilidade de ocupação da rede p . A curva contínua foi obtida para $L = 100$ enquanto que a pontilhada para $L = 1000$. A linha vertical indica o valor de $p = p_c \approx 0.59$.

ou seja, o agregado percolante escala da mesma forma que o número total de sítios da rede indicando que, para grandes tamanhos de rede, o agregado percolante é homoganeamente distribuído, ocupando igualmente toda rede. Para valores de ocupação próximos de 1, o agregado percolante ocupa toda a rede, indo a zero à medida que a probabilidade de ocupação diminui. A probabilidade crítica pode então ser redefinida como o maior valor de p para o qual $P_\infty(p) = 0$. Em torno de p_c observa-se um comportamento em lei de potência para $P_\infty(p)$,

$$P_\infty(p) \propto |p - p_c|^\beta ; \quad p \rightarrow p_c, \quad (2.8)$$

com $\beta = 5/36$ para $d = 2$ e $\beta = 0.41$ para $d = 3$ [6].

Para ilustrar o comportamento da função $P_L(p)$, determinamos por meio de simulação computacional o número de sítios $M(L)$ pertencente ao maior agregado em uma rede de tamanho $L \times L$ e estimamos o valor de $P_L(p)$ como sendo igual a $M(L)/L^2$ [21]. Fazendo uma média sobre 10 000 realizações obtemos o gráfico mostrado na Fig. 10. Para baixos valores da probabilidade p , a probabilidade $P_L(p)$ é desprezível. Aumentando-se o valor de p , a probabilidade $P_L(p)$ permanece praticamente nula até observarmos um crescimento abrupto nas proximidades de $p \cong p_c$. $P_L(p)$ cresce rapidamente próximo de $p_c = 0.593$. Para valores de p acima de p_c , P_L cresce quase que linearmente até atingir o valor unitário $P_L(p = 1) = 1$. A transição vai tornando-se ainda mais abrupta à medida que aumentamos o tamanho da rede, atingindo o seu valor crítico para redes de tamanho $L \rightarrow \infty$, sendo

esse limite o correspondente ao limite termodinâmico definido na mecânica estatística.

Ao estudarmos o modelo de percolação podemos verificar que a estrutura do agregado percolante apresenta um comportamento interessante com relação a variação da probabilidade de ocupação da rede. Uma questão importante neste tema diz respeito à maneira como a massa ou o número sítios $M(L)$ do agregado percolante cresce com o tamanho da rede L para diferentes valores da probabilidade p . Para uma probabilidade de ocupação $p > p_c$, a massa do agregado em duas dimensões obedece à relação $M(L) \simeq P_N(p) \times L^2$, ou seja, a massa se apresenta como sendo proporcional ao produto da probabilidade de ocupação pelo número total de sítios na rede. À medida que p cresce, a massa do agregado aproxima-se do valor encontrado para uma rede homogênea. Para $p < p_c$, não existe agregado percolante, mas pode-se interpretar $M(L, p)$ como sendo o tamanho do maior agregado. Observa-se que nesse caso $M(L, p)$ cresce de forma logarítmica. Quando $p = p_c$, ou seja, no ponto crítico, a massa do agregado percolante, normalmente chamado de *agregado incipiente*, comporta-se de forma anômala com relação ao tamanho da rede. Na criticalidade, a massa $M(L, p)$ cresce na forma de uma lei de potência, cujo expoente é a dimensão fractal D do agregado incipiente. Esse expoente depende apenas da dimensão da rede d , sendo $D \simeq 1.89$ e 2.53 em duas e três dimensões, respectivamente. Em síntese, é possível expressar a dependência de $M(L, p)$ para grandes tamanhos de rede na forma

$$M(L, p) \propto \begin{cases} \ln L & , p < p_c \\ L^D & , p = p_c \\ L^d & , p > p_c \end{cases} \quad (2.9)$$

Como mostrado nas Figs. 11 e 12, podemos confirmar esses comportamentos com o uso de um gráfico em escala logarítmica de $M(L)$ como função de L para uma rede quadrada de sítios, tomando-se a medida sobre 10^5 realizações para cada tamanho da rede.

Dessa forma, podemos afirmar que o agregado de percolação no ponto crítico apresenta uma estrutura geométrica *fractal* que pode ser expressa quantitativamente na forma $M \sim L^D$, sendo o expoente $D \cong 1.89$. Conforme visto na seção anterior, o agregado de percolação está classificado dentro de outra categoria de fractais denominados estatísticos. Isso significa que esses sistemas são auto-similares e conseqüentemente fractais, apenas quando considerados sob o ponto de vista de uma média. Assim, certamente não perceberemos a característica auto-similar do sistema se considerarmos, por exemplo, apenas uma realização do meio desordenado. Entretanto, como fizemos para obter os resultados mostrados na Fig. 11, se encontrarmos uma média sobre várias realizações, ou seja, se sobrepusermos várias estruturas de agregados diferentes, o sistema parecerá auto-similar

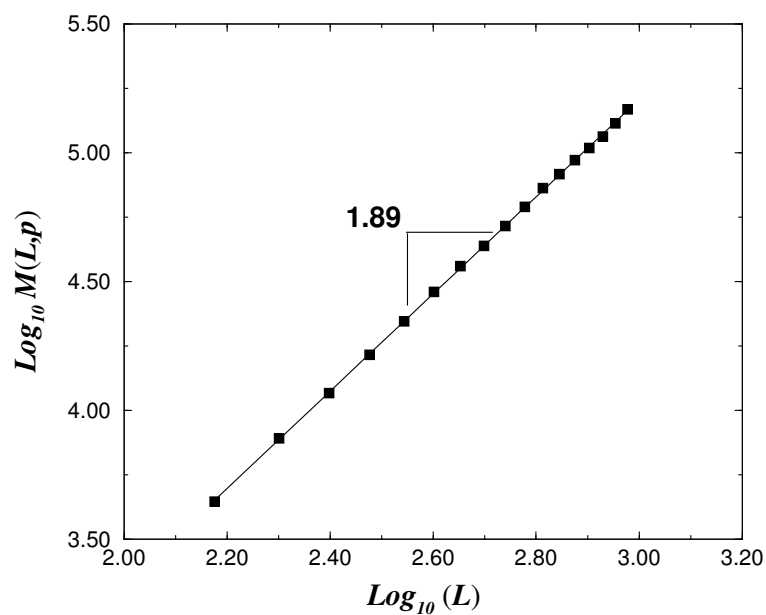


Figura 11 A massa do maior agregado $M(L, p)$ como função da dimensão linear L da rede quadrada em $p = p_c$. A linha sólida é o ajuste linear com o expoente dado por $D \approx 1.89$.

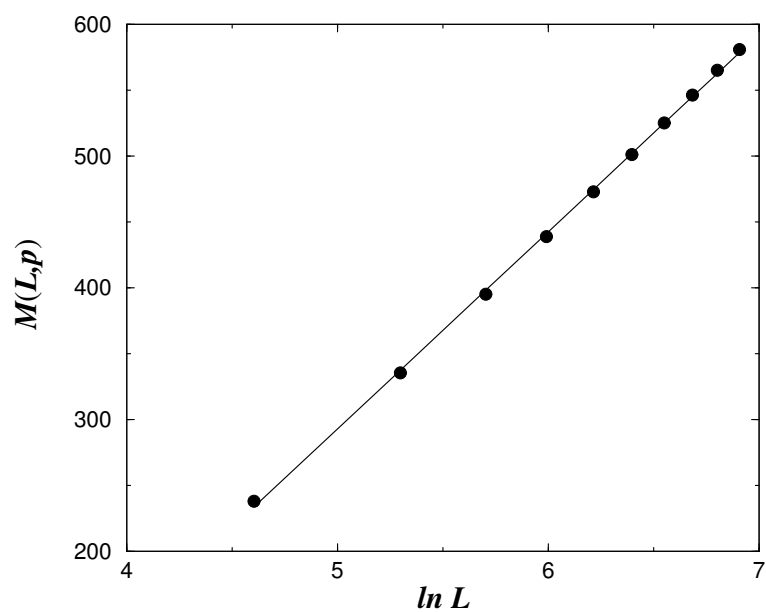


Figura 12 A massa do maior agregado $M(L, p)$ como função do logaritmo do tamanho L da rede quadrada, para $p < p_c$, com $p = 0.5$. A linha sólida foi construída ajustando-se os dados numéricos à expressão $M(L) = A + B \ln(L)$, com $A = -455.6 \pm 0.3$ e $B = 148.7 \pm 0.1$

e sua dimensão fractal poderá ser determinada por meio do método de *finite-size scaling*. Esse método é uma forma de calcular valores de expoentes críticos, observando como as quantidades medidas variam com o tamanho do sistema estudado.

O fato da auto-similaridade gerar uma invariância de escala no agregado de percolação no ponto crítico nos leva a concluir que a relação encontrada para o número de sítios pertencente ao agregado incipiente, ou seja a massa $M(L, p)$ do agregado, também é válida para uma fração da massa do agregado obtida através do escalonamento do mesmo por um fator b , isto é,

$$M(L) = b^D M(L/b) . \quad (2.10)$$

Esse comportamento é válido apenas assintoticamente, no limite de grandes valores de L e L/b . Entretanto, essa relação é válida para todos os valores de b consistentes com esse limite. Supondo que $M(L)$ seja uma *função homogênea*¹ e notando que o lado esquerdo da equação (2.10) independe de b , a única forma possível para o comportamento de $M(L)$ é uma *lei de potência*, $M(L) \sim L^D$. Portanto, a geometria fractal exibida pelo agregado incipiente e sua característica auto-similar estão quantitativamente relacionadas por meio da equação (2.10).

Com base em estudos realizados sobre a teoria da percolação, observa-se que diferentes modelos de percolação (sítio ou ligação) em diversas topologias de redes (triangular, quadrada, Voronoi, etc) apresentam pontos críticos p_c diferentes. Se a dimensão for a mesma, no entanto, tais sistemas comportam-se segundo os mesmos expoentes críticos. Diz-se então que esses modelos pertencem à mesma *classe de universalidade*. Porém, é importante lembrar que um sistema pode ser fractal acima, abaixo ou entre um limite inferior e superior de um determinado comprimento de escala e Euclidiano para os demais comprimentos de escalas. Na próxima estudaremos o comprimento de escala associado ao agregado incipiente.

2.2.2 O comprimento de correlação ξ

Diferentemente de funções como a exponencial e o logaritmo, não há como definir para uma lei de potência um comprimento característico que adimensionalize o seu argumento. O comportamento em lei de potência, típico de fractais, vem da auto-similaridade e da invariância de escala, onde não existe comprimento característico. No caso do modelo de percolação, a distância entre os sítios é um comprimento intrínseco evidente. No

¹Uma função é dita homogênea quando satisfaz à relação de homogeneidade, $f(\lambda t) = \lambda^\alpha f(t)$, para *todos* os valores positivos do fator de escala λ .

entanto, a forma fractal do agregado percolante impõe a inexistência de uma escala característica. Essa aparente contradição é explicada pelo fato de que a distância entre os sítios é uma escala microscópica do modelo enquanto que a auto-similaridade do agregado percolante está relacionada à escala macroscópica.

Uma propriedade fundamental do modelo de percolação é a existência de apenas uma escala característica no nível macroscópico, ou seja, o comprimento de correlação ξ . Em p_c , ξ diverge para infinito, daí a invariância de escala do agregado percolante. Para uma rede cujo tamanho é inferior ao comprimento de correlação, $L \ll \xi$, não é possível perceber a existência da escala característica. Até a escala de ξ , o agregado percolante comporta-se exatamente como o agregado incipiente em p_c . Podemos, com isso, definir ξ como a escala em que ocorre a transição do comportamento crítico para o não-crítico,

$$M(L, p) \propto \begin{cases} \begin{cases} \ln L & , & L \gg \xi, \\ L^D & , & L \ll \xi, \end{cases} & p < p_c \\ L^D & , & p = p_c \\ \begin{cases} L^d & , & L \gg \xi, \\ L^D & , & L \ll \xi, \end{cases} & p > p_c \end{cases} . \quad (2.11)$$

Pode-se observar que, próximo ao ponto crítico, ξ diverge como uma lei de potência,

$$\xi(p) \propto |p - p_c|^{-\nu} , \quad (2.12)$$

onde o expoente de correlação é $\nu = 4/3$ para percolação em duas dimensões e $\nu = 0.88$ para três dimensões [6].

A ausência de uma escala característica é a condição que leva ao regime crítico [23]. No caso em que o tamanho da rede é menor que o comprimento de correlação, $L \ll \xi$, o comportamento crítico torna-se preponderante. Por outro lado, se $L \gg \xi$, podemos partir a rede em $(L/\xi)^d$ sub-redes de tamanho ξ , cada qual com um número de sítios no agregado da ordem de ξ^D ,

$$P(\xi) = \frac{M(L)}{L^d} = L^{-d} \left(\frac{L}{\xi} \right)^d \xi^D = \xi^{D-d} \quad (L \gg \xi ; p > p_c) . \quad (2.13)$$

Substituindo as equações (2.6) e (2.12) na equação (2.13), obtemos

$$|p - p_c|^\beta \propto |p - p_c|^{-\nu(D-d)} \quad \Rightarrow \quad -\frac{\beta}{\nu} = D - d, \quad (2.14)$$

e introduzindo a Eq. (2.14) em Eq. (2.13), podemos afirmar que próximo a p_c é válida a seguinte relação:

$$P(L, \xi) \propto \begin{cases} L^{-\frac{\beta}{\nu}} & , L \gg \xi, \\ \xi^{-\frac{\beta}{\nu}} & , L \ll \xi. \end{cases} \quad (2.15)$$

2.2.3 Esqueleto condutor

Quando estudamos, na seção 2.2.1, a estrutura do agregado de percolação, não foi mencionada nenhuma propriedade de transporte associada a qualquer um dos subconjuntos que fazem parte da estrutura desse agregado. Podemos definir um subconjunto do agregado incipiente de percolação mediante a aplicação de uma diferença de potencial entre os extremos da rede, supondo que as ligações entre os sítios presentes alocados com probabilidade p são resistores ôhmicos. Por conta deste potencial aplicado, surge na rede uma corrente que percorre o sistema através do agregado percolante. Entretanto, nem todos os sítios participam da condução, pois algumas partes do agregado são caminhos sem saída, que não fecham o circuito. Essas partes são chamadas de *zonas mortas* ou *estagnadas*. A parte do agregado que efetivamente participa da condução é chamada de *esqueleto condutor*. A forma do esqueleto condutor depende da posição dos pólos onde é aplicada a diferença de potencial. A Fig. 13 mostra o agregado percolante de uma rede quadrada de tamanho $L = 512$ com o esqueleto condutor em destaque. Para gerar essa figura utilizamos um algoritmo de identificação de agregados. O esqueleto condutor é constituído de todos aqueles caminhos que não cruzam a si mesmos, chamados *self-avoiding-walks*, que partem de um pólo e chegam ao outro. Sabendo que o agregado de percolação é composto de vários subconjuntos de sítios (ligações) e que, em p_c , não existe um comprimento de escala característico, é de se esperar que a massa de cada um desses subconjuntos também se relacione com L na forma de uma lei de potência. Resultados de simulações numéricas indicam que a massa $M_B(L)$ do esqueleto condutor que conecta os extremos de uma caixa de lado L é dada por [6]

$$M_B(L) \propto L^{D_B}, \text{ com } D_B \simeq \begin{cases} 1.64 & , d = 2 \\ 1.8 & , d = 3 \end{cases} . \quad (2.16)$$

Para confirmar esse comportamento fractal, mostramos na Fig. 14 o gráfico em escala log-log da variação da massa M_B do esqueleto condutor com o tamanho L da rede. Essas

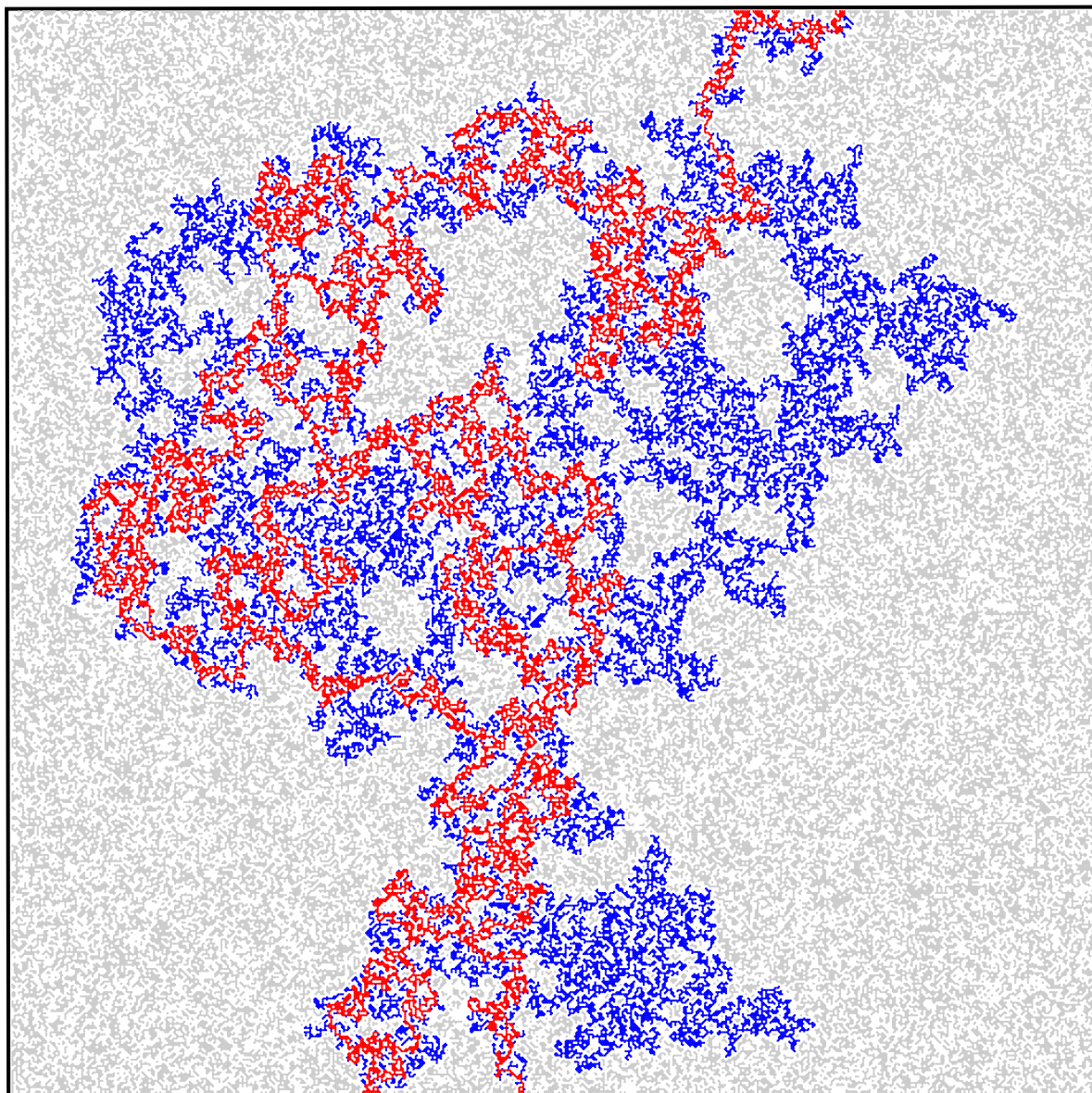


Figura 13 O agregado incipiente de percolação e, em destaque, o esqueleto condutor (vermelho). A rede tem topologia quadrada e tamanho $L = 512$ e o agregado foi gerado com uma probabilidade $p = p_c \approx 0.589$. As partes em cinza representam as ilhas isoladas.

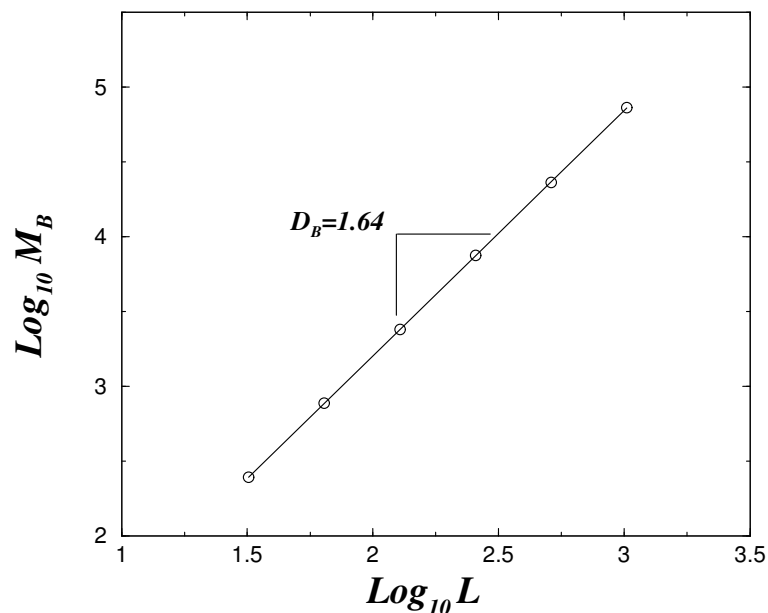


Figura 14 Gráfico em escala logarítmica da massa do esqueleto condutor em função do tamanho L da rede. Com o ajuste linear obtemos o expoente que corresponde a dimensão fractal do agregado condutor, $D_B = 1.64 \pm 0.02$.

simulações representam uma média obtida sobre 10^4 realizações de estruturas de percolação. Feito o ajuste linear, obtemos $D_B = 1.64 \pm 0.02$ como sendo o valor para a dimensão fractal do esqueleto condutor. O valor recente mais preciso encontrado para a dimensão fractal do esqueleto condutor é dado por $D_E \simeq 1.6432 \pm 0.0008$ [25].

O fato de $D_B < D$ implica que na condição crítica, quanto maior a rede, menor será a fração do agregado que efetivamente participa da condução. A maior parte do agregado é constituída de zonas mortas. Podemos definir $P_B(L, \xi)$ como sendo a probabilidade de um sítio pertencer ao esqueleto condutor. Seguindo o mesmo procedimento utilizado para determinar $P(L, \xi)$, pode-se chegar a uma expressão para descrever $P_B(L, \xi)$ na forma,

$$P_B(L, \xi) = \begin{cases} L^{D_B-d} & , L \gg \xi \\ \xi^{D_B-d} & , L \ll \xi \end{cases} \quad (2.17)$$

O esqueleto condutor é uma estrutura crítica imersa em outra estrutura crítica, o agregado percolante. Da mesma forma, o esqueleto condutor também possui subconjuntos com diferentes propriedades críticas. Um exemplo são as ligações por onde passa a corrente total fluindo no sistema, denominadas *ligações vermelhas*. Uma vez cortada uma ligação do tipo vermelha, interrompe-se o fluxo total de corrente através do sistema. Sabe-se que as ligações vermelhas possuem dimensão fractal diferente do esqueleto condutor; o número de ligações vermelhas cresce com $L^{1/\nu}$ [6]. Como conseqüência, a maior parte do

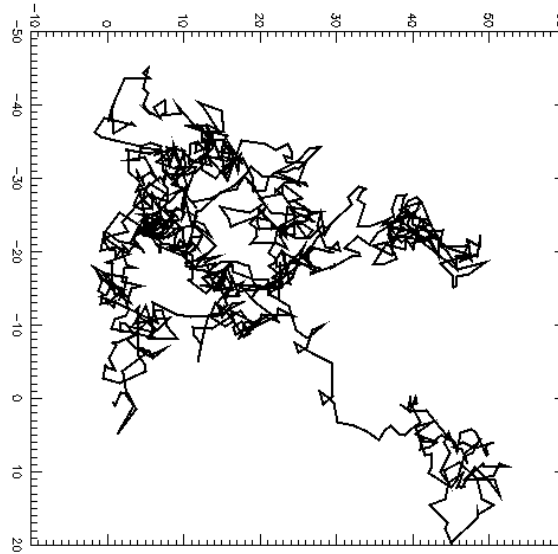


Figura 15 Exemplo de caminhada aleatória bidimensional, composta por 1000 passos.

esqueleto condutor está nos *blobs*, como são chamadas as demais ligações, que se removidas individualmente não interrompem o processo condutivo. Acima do ponto crítico, espera-se que o esqueleto condutor seja formado por sítios que distam ξ entre si, conectados por conexões que contém tanto ligações vermelhas como *blobs* [23].

2.3 Difusão Anômala

Nesta seção, discutiremos brevemente a difusão em meios desordenados, especificamente no caso em que essa desordem é de natureza percolativa. Esse fenômeno é de grande importância científica [5], tendo em vista a imensa variedade de materiais com algum tipo de desordem presentes na natureza e o fato de que, usualmente, tal fenômeno não obedece às leis clássicas válidas em sistemas homogêneos. Como ferramenta de investigação, empregaremos o processo de caminhada aleatória (*random walk*), que tradicionalmente tem sido utilizado na modelagem de fenômenos difusivos. Um exemplo de sua aplicabilidade pode ser visto na Fig. 15, em que uma caminhada aleatória num espaço bidimensional simula o movimento Browniano de uma partícula.

Em sua versão mais simples, a caminhada aleatória é um processo estocástico que se desenvolve nos sítios de uma rede discretizada, de dimensão *Euclidiana* d , em intervalos

de tempo também discretos. Em cada passo de simulação, o caminhante se desloca de sua posição atual para um de seus primeiros vizinhos, com igual probabilidade. Tratando-se, portanto, de um processo *Markoviano*, no qual cada passo independe da história prévia da caminhada. Nessas circunstâncias, o deslocamento resultante, após n passos, é dado simplesmente por

$$\mathbf{r}(n) = \sum_{i=1}^n \mathbf{u}_i ,$$

onde \mathbf{u}_i é o i -ésimo passo da caminhada e corresponde a um vetor de magnitude igual ao espaçamento ℓ da rede, apontando na direção de um dos primeiros vizinhos da posição $i - 1$. Uma vez que todas as direções são igualmente prováveis, a média do deslocamento em uma grande quantidade de realizações é nula, ou seja, $\langle \mathbf{r}(n) \rangle = 0$, no entanto, a sua variância não o é. De fato, o deslocamento quadrático médio do caminhante, $\langle r^2(n) \rangle$, pode ser expresso como

$$\langle r^2(n) \rangle = \langle \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{u}_i \right)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i \rangle + \sum_{i \neq j}^n \langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle.$$

Analisando a expressão acima, vemos que $\langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_i \rangle = \ell^2$, pois esse produto escalar é simplesmente o quadrado da distância ao vizinho mais próximo. Por outro lado, $\langle \mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j \rangle = 0$, já que, no caso de não se anular, esse produto escalar terá a mesma probabilidade de resultar em $+\ell^2$ ou $-\ell^2$. Conseqüentemente, o deslocamento quadrático médio reduz-se a

$$\langle r^2(n) \rangle = n\ell^2.$$

Assim, podemos expressar a distância R percorrida pelo caminhante, após n passos, como

$$R(n) = \langle r^2(n) \rangle^{1/2} = \sqrt{n} \ell. \quad (2.18)$$

Se considerarmos que, na Eq. (2.18), os passos ocorrem a intervalos de tempo regulares, τ , a dependência do deslocamento R com o tempo toma a forma

$$R(t) \sim t^{1/2}, \quad (2.19)$$

onde $t = n\tau$. Uma característica interessante da Eq. (2.19) é que, nela, a dependência do deslocamento com o tempo é universal, i.e., independe da dimensão *Euclidiana* d do substrato homogêneo no qual a caminhada acontece. Além disso, considerando espaço e tempo contínuos, e tomando o limite em que o comprimento dos passos e o intervalo de tempo entre estes se tornam arbitrariamente pequenos, a caminhada aleatória resulta no fenômeno de difusão clássica, para o qual a Eq. (2.19) permanece válida.

Outro aspecto relevante acerca da caminhada aleatória é que sua trajetória é um fractal estatístico [5]. De fato, se associarmos a cada posição visitada pelo caminhante uma unidade de massa, a massa total M de sua trajetória será, evidentemente, proporcional ao tempo t de caminhada, ou seja,

$$M(t) \sim t,$$

o que, com o uso da Eq. (2.19), resulta em

$$M(R) \sim R^2, \quad (2.20)$$

onde R é a distância típica percorrida em um intervalo de tempo t .

Como a trajetória da caminhada aleatória é um fractal estatístico, esperamos uma relação entre a sua massa M e seu tamanho R tipicamente da forma $M \sim R^{d_w}$, onde d_w é sua dimensão fractal. Portanto, comparando com a Eq. (2.20), obtemos para a difusão clássica $d_w = 2$. Seguindo o mesmo raciocínio, podemos ainda reescrever a Eq. (2.19) como

$$R(t) \sim t^{1/d_w}, \quad (2.21)$$

onde, novamente, $d_w = 2$ para a difusão clássica.

A seguir, investigaremos o processo de difusão em um meio desordenado, representado por um agregado de percolação, um problema que ficou conhecido como "a formiga no labirinto" e que foi inicialmente proposto por de Gennes [26, 27] da seguinte forma:

"Uma formiga é colocada em um sítio ocupado de um agregado infinito de percolação. Em cada unidade de tempo, a formiga tenta dar um passo em direção a um de seus primeiros vizinhos. Se esse sítio estiver ocupado, a formiga move-se para lá. Se estiver vazio, a formiga permanece em seu sítio original. Qual o deslocamento quadrático médio da formiga após um intervalo de tempo t ?"

Na Fig. 16, mostramos o gráfico logarítmico da distância $R = \langle r^2(n) \rangle^{1/2}$ percorrida pela formiga em função do tempo t , resultado de simulações computacionais [6] em uma rede quadrada para diferentes valores da probabilidade de ocupação p . Para cada um dos diferentes valores de p apresentados, a curva obtida é o resultado da média sobre diferentes realizações, nas quais a formiga inicia a sua caminhada em uma posição aleatória do agregado percolativo. Decorrido um intervalo de tempo suficientemente longo, o comportamento das curvas tende àquele expresso na Eq. (2.21), segundo três regimes difusivos distintos que dependem da probabilidade de ocupação p da rede: (i) $p > p_c$, no qual o expoente é $d_w = 2$; (ii) $p < p_c$, no qual a distância percorrida pela formiga

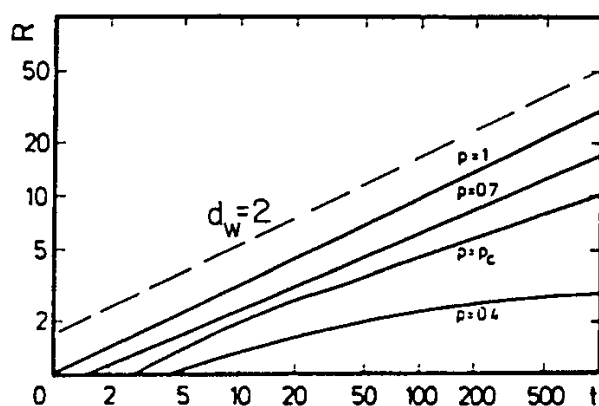


Figura 16 Gráfico logarítmico do deslocamento quadrático médio, $R(n) = \langle r^2(n) \rangle^{1/2}$, de uma caminhada aleatória sobre agregados de percolação de uma rede bidimensional. A linha pontilhada serve como referência para uma inclinação $1/2$, i.e., diz respeito ao caso em que $d_w = 2$. (Stauffer 1994)

tende assintoticamente a um valor constante, i.e., $d_w \rightarrow \infty$; e (iii) $p = p_c$, para o qual a curva exhibe um comportamento intermediário em relação aos dois regimes anteriores, denominado difusão anômala [28], no qual o expoente é $d_w \approx 2.87$ [5, 29].

Com o auxílio da teoria da percolação, é possível elucidar o porquê da existência desses três regimes. Acima do ponto crítico ($p > p_c$), sabemos que o agregado infinito é homogêneo em escalas de comprimento suficientemente longas ($R \gg \xi(p)$), o que significa que o comportamento da curva tende assintoticamente àquele da difusão usual, no qual $d_w = 2$. Para $p < p_c$, não existe um agregado infinito que se estenda de um lado a outro da rede, logo, a extensão da caminhada fica limitada pelo comprimento dos maiores agregados finitos ($R \sim \xi(p)$). Finalmente, no ponto crítico ($p = p_c \approx 0.59$), a estrutura fracamente conectada do agregado incipiente faz com que a formiga se desloque mais lentamente do que no caso da difusão usual. Ao longo de sua caminhada, a formiga se "atrasa", por exemplo, ao entrar em uma zona estagnada ou, então, ao tentar atingir outra porção do agregado só acessível por meio de uma ligação vermelha (ver seção 2.2.3). É esperado, portanto, um expoente maior do que aquele da difusão clássica, $d_w > 2$.

Uma outra possibilidade para o problema da difusão em agregados percolativos é considerar, para $p > p_c$, que a formiga possa iniciar sua caminhada em quaisquer dos agregados da rede, e não apenas no agregado infinito, como foi considerado no caso anterior. Em tal circunstância, a caminhada acontece de forma ainda mais lenta pois, em algumas das vezes, a formiga ficará "presa" a um dos agregados finitos da rede. De fato, verifica-se que o expoente d'_w dessa caminhada é maior e vale $d'_w \approx 3.02$ [5].

Por fim, convém notar que a difusão anômala não é exclusiva de redes percolativas, sendo comum a sistemas fractais. A caminhada aleatória sobre o triângulo de Sierpinski, por exemplo, tem um expoente de caminhada $d_w \approx 2.32$ [5].

3 COMPORTAMENTO DE ESCALA EM PROCESSOS DE DIFUSÃO E REAÇÃO EM MEIOS POROSOS PERCOLATIVOS

3.1 Introdução

Em decorrência de suas inúmeras aplicações tecnológicas, a catálise heterogênea tem sido intensamente estudada em diversas áreas da química, engenharia e física [4, 30, 31]. Em particular, o desenvolvimento de modelos que descrevem a difusão e a reação em meios desordenados representa um passo importante no projeto de catalisadores porosos reais. Por exemplo, o tamanho do *pellet* de catalisador é freqüentemente usado como um parâmetro no desenvolvimento de reatores de leito empacotado quando limitações difusionais ao transporte de massa restringem o livre acesso das espécies reagentes às regiões mais profundas do substrato poroso. Essa é uma situação típica em que a difusão aparece como um mecanismo indesejável, já que pode reduzir significativamente a reatividade da área da superfície catalítica disponível. De acordo com esse ponto de vista, pequenos *pellets* seriam o material preferido para o preenchimento de um reator de leito fixo, se os empacotamentos resultantes não fossem tão densos, requerendo um grande consumo de energia a fim de bombear as espécies reagentes através dos espaços vazios extra-partículas (ver Fig. 17). Certamente, esse importante balanço entre a eficiência catalítica e o consumo de energia deve ser investigado cuidadosamente sob o ponto de vista de modelos realistas para sistemas reativo-difusivos.

Dois aspectos são essenciais para a compreensão de processos físicos em catalisadores porosos: o estrutural e o fenomenológico. O primeiro está intimamente relacionado com

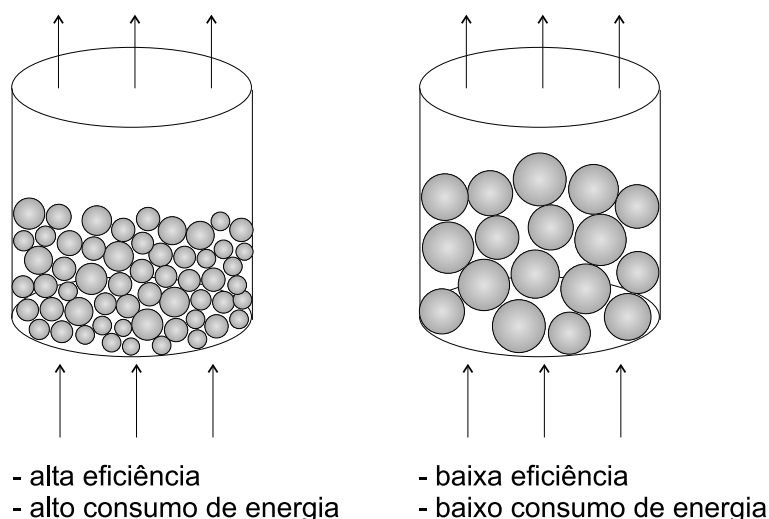


Figura 17 Empacotamentos distintos quanto ao tamanho de *pellet* utilizado. O empacotamento à esquerda resulta em uma alta eficiência, mas tem o inconveniente de consumir grande quantidade de energia no bombeamento do reagente através do reator. À direita, embora o consumo de energia seja baixo, a eficiência também é baixa. O *design* ideal é aquele que proporciona alta eficiência, aliada a um baixo consumo de energia.

as características morfológicas do espaço intersticial formado pelos poros e o segundo com os mecanismos de transporte e interações físico-químicas que acontecem ao nível de poro (no interior de cada poro). A abordagem tradicional a esse problema é considerar o catalisador como um meio pseudohomogêneo e modelar matematicamente o fenômeno reativo-difusivo no estado estacionário como

$$D_{\text{eff}} \nabla^2 C + R = 0, \quad (3.1)$$

onde C é a concentração do reagente, D_{eff} o coeficiente de difusão efetivo, e R representa a cinética intrínseca ao mecanismo de reação, expressando a taxa de criação ou aniquilação por unidade de volume da espécie reagente. Embora válido para a maioria das geometrias Euclidianas e meios homogêneos, esse formalismo de difusão clássico falha como descrição macroscópica de fenômenos de transporte em materiais desordenados com *geometria heterogênea*. Por exemplo, anomalias na forma de um regime de transporte subdifusivo através de estruturas complexas de materiais fractais têm sido observadas em experimentos e intensamente investigadas por meio de simulações numéricas [5, 32]. Poucos estudos, entretanto, têm se dedicado à investigação da difusão e reação em meios fractais e às suas conseqüências nas propriedades reativas de catalisadores porosos [9, 12, 15, 18, 33].

Extrapolando as características descritivas da representação pseudohomogênea dada pela Eq. (3.1), modelos de redes capilares são baseados em uma descrição detalhada

da estrutura e fenomenologia e, assim, podem fornecer uma interpretação mais realista dos fenômenos reativo-difusivos em catalisadores porosos [1, 8, 35, 34]. Em um estudo anterior [7], essa classe de modelos foi usada para investigar o problema da difusão e reação em catalisadores porosos submetidos à desordem de percolação. Imediatamente acima do ponto crítico, o agregado incipiente infinito de percolação é um exemplo de fractal aleatório que pode ser usado como modelo conceitual de catalisadores porosos reais. Algumas vantagens da escolha de uma estrutura percolante como representação de um meio poroso são: (a) a grande quantidade de trabalhos existentes caracterizando tal morfologia e (b) o amplo conjunto de expoentes críticos disponíveis para descrever suas características fractais. Resultados de simulações no estado estacionário têm revelado a forte influência da fractalidade dos poros na eficiência global do sistema reativo-difusivo. Ademais, como consequência do comportamento de escala observado em um intervalo específico das condições reativo-difusivas, foi mostrado que a eficiência do catalisador poroso pode ser superestimada se o aspecto auto-similar do espaço vazio não for levado em conta de forma apropriada.

No presente estudo, investigamos as propriedades de escala da eficiência catalítica de redes de poros bidimensionais no ponto crítico de percolação. Mostramos, por meio de simulações numéricas, que a análise de escala de tamanho finito do sistema percolativo é compatível com um argumento de escala que descreve a dependência da eficiência com o tamanho do sistema e as condições reativo-difusivas.

3.2 Formulação do Modelo

Primeiramente, descreveremos a geometria do sistema desordenado estudado aqui. Os fundamentos do nosso modelo de catalisador poroso têm suas origens em uma rede quadrada bidimensional da qual um agregado de percolação de ligação é extraído no ponto crítico ($p_c = 0.5$) [6, 32]. Consideramos que a superfície interna de cada poro aberto, de comprimento l e raio r , tem uma distribuição homogênea de sítios ativos, onde uma reação de primeira ordem ($A \rightarrow B$) acontece. Além disso, se as moléculas do reagente e do produto forem consideravelmente menores do que o raio capilar r , uma descrição contínua da difusão e reação é representativa do fenômeno catalítico ao nível de poro.

O perfil de concentração $c(x)$ do traçador reativo A , que se difunde dentro de um poro

aberto típico unindo dois nós adjacentes i e j , satisfaz à equação de difusão-reação

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} = Kc, \quad (3.2)$$

onde x é a coordenada ao longo do eixo do poro, D o coeficiente de difusão molecular, e a constante K a taxa de reação intrínseca. Como sabemos, a solução da Eq. (3.2) é da forma

$$c(x) = C_1 \sinh(x/\lambda) + C_2 \cosh(x/\lambda), \quad (3.3)$$

onde $\lambda \equiv (D/K)^{1/2}$; e as constantes C_1 e C_2 são determinadas com o uso das seguintes condições de contorno:

$$c(0) = c_i \quad \text{e} \quad c(l) = c_j, \quad (3.4)$$

de onde obtemos que

$$C_1 = \frac{c_j - c_i \cosh(l/\lambda)}{\sinh(l/\lambda)} \quad \text{e} \quad C_2 = c_i. \quad (3.5)$$

Substituindo os valores acima na Eq.(3.3), obtemos para o perfil de concentração da espécie reagente

$$c(x) = \left[\frac{c_j - c_i \cosh(l/\lambda)}{\sinh(l/\lambda)} \right] \sinh(x/\lambda) + c_i \cosh(x/\lambda). \quad (3.6)$$

Sendo o fluxo molar do traçador para o interior de um poro dado por

$$J_{i,j} = -\pi r^2 D \left(\frac{dc}{dx} \Big|_{x=0} \right)_{i,j}, \quad (3.7)$$

podemos, utilizando a Eq. (3.6), escrever $J_{i,j}$ como uma função das duas concentrações nos nós vizinhos:

$$J_{i,j} = -\pi r^2 D \left[\left(\frac{c_j - c_i \cosh(l/\lambda)}{\sinh(l/\lambda)} \right) \cosh(x/\lambda) + c_i \sinh(x/\lambda) \right]_{x=0} \left(\frac{1}{\lambda} \right)$$

$$J_{i,j} = -\pi r^2 (KD)^{1/2} \left[\frac{c_i}{\tanh(l/\lambda)} - \frac{c_j}{\sinh(l/\lambda)} \right]. \quad (3.8)$$

No entanto, a expressão acima não é válida para os poros que formam a face de saída da rede, pois, nesse caso, as condições de contorno às quais a Eq. (3.3) está submetida são

$$c(0) = c_i \quad \text{e} \quad \left(\frac{dc}{dx} \Big|_{x=l} \right)_{i,saida} = 0, \quad (3.9)$$

de modo que as constantes C_1 e C_2 são agora dadas por

$$C_1 = -c_i \tanh(l/\lambda) \quad \text{e} \quad C_2 = c_i . \quad (3.10)$$

Então, para tais tubos, o perfil de concentração é dado por

$$c(x) = [-c_i \tanh(l/\lambda)] \sinh(x/\lambda) + c_i \cosh(x/\lambda) . \quad (3.11)$$

Conseqüentemente, utilizando as Eqs. (3.7) e (3.11), encontramos que a expressão do fluxo molar do traçador ao longo dos tubos de saída fica dada por

$$J_{i,saida} = -\pi r^2 D \{ [-c_i \tanh(l/\lambda)] \cosh(x/\lambda) + c_i \sinh(x/\lambda) \}_{x=0} \left(\frac{1}{\lambda} \right)$$

e, por conseguinte, obtemos que

$$J_{i,saida} = [\pi r^2 (KD)^{1/2} \tanh(l/\lambda)] c_i . \quad (3.12)$$

É importante ressaltar que a aproximação de difusão molecular usada nos cálculos acima só é válida localmente se o livre caminho médio do reagente que se difunde for suficientemente menor do que o raio do poro. O livre caminho médio molecular constitui-se num limite de corte inferior para a validade de nossa descrição. Se a superfície porosa possuir características geométricas menores do que o livre caminho médio, resultará em uma reatividade intrínseca equivalente determinada pelo regime de difusão de Knudsen [15, 17]. Considerando os nós como pontos de mistura perfeita sem reação nem acumulação de traçadores, a conservação de massa nos fornece

$$\sum_{j=1}^{\delta} J_{i,j} = 0 , \quad (3.13)$$

onde a soma é composta pelos δ nós $j = 1, \dots, \delta$ conectados ao nó i da rede de capilares. Adicionalmente, impomos uma concentração constante C_0 à entrada dos poros de entrada da rede, condições de contorno periódicas na direção transversa e gradiente de concentração nulo à saída dos poros de saída.

A título de ilustração, vejamos a aplicação do balanço de massa aos sítios do sistema 3x3, mostrado na Fig. 18. Para simplificar, consideraremos que nessa pequena rede todos os tubos estão abertos, ou seja, $p = 1$. Utilizando as Eqs. (3.8) e (3.12), o balanço de massa para o sítio 2, fica

$$J_{2,entrada} + J_{2,1} + J_{2,3} + J_{2,5} = 0,$$

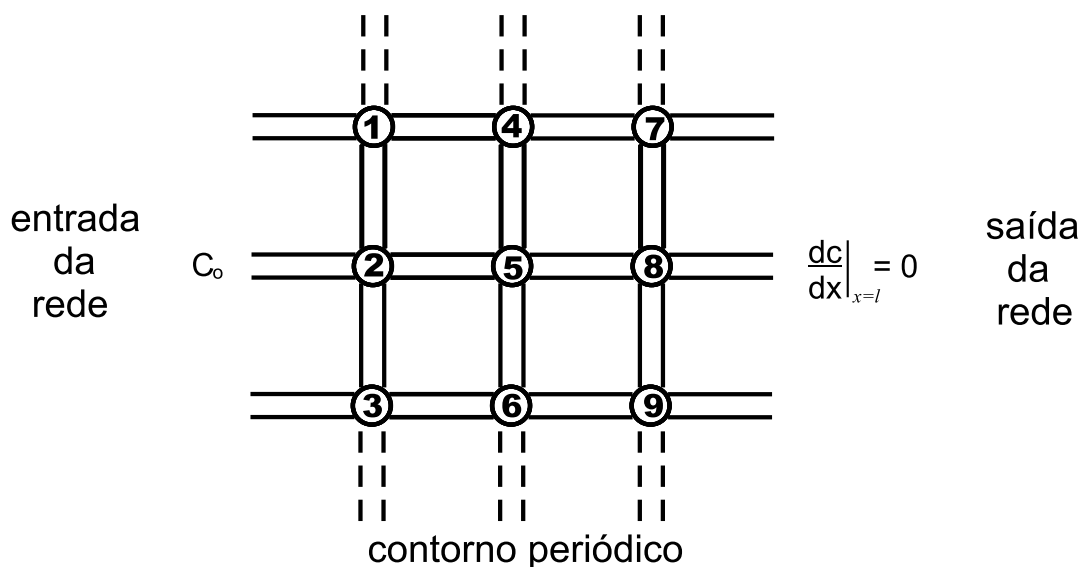


Figura 18 Exemplo de rede porosa de tamanho 3x3 contendo apenas poros abertos ($p = 1$). Na direção vertical o contorno é periódico.

$$(Ac_2 + BC_0) + (Ac_2 + Bc_1) + (Ac_2 + Bc_3) + (Ac_2 + Bc_5) = 0 ,$$

que pode ser convenientemente reagrupado como

$$4Ac_2 + B(c_1 + c_3 + c_5) = BC_0 ,$$

onde $A = \frac{-\pi r^2(KD)^{1/2}}{\tanh(l/\lambda)}$ e $B = \frac{\pi r^2(KD)^{1/2}}{\sinh(l/\lambda)}$. Analogamente, para o sítio 6, o balanço de massa resultará em

$$4Ac_6 + B(c_3 + c_4 + c_5 + c_9) = 0 .$$

E, para o sítio 8, obteremos:

$$(3A + C)c_8 + B(c_5 + c_7 + c_9) = 0 ,$$

onde $C = \pi r^2(KD)^{1/2} \tanh(l/\lambda)$. É fácil verificar que, escrevendo o balanço de massa para todos os sítios que constituem o sistema desse exemplo, teremos ao final um sistema

algébrico linear de 9 equações, o qual pode ser expresso na seguinte forma matricial:

$$\begin{bmatrix} 4A & B & B & B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ B & 4A & B & 0 & B & 0 & 0 & 0 & 0 \\ B & B & 4A & 0 & 0 & B & 0 & 0 & 0 \\ B & 0 & 0 & 4A & B & B & B & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & B & 4A & B & 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & B & B & B & 4A & 0 & 0 & B \\ 0 & 0 & 0 & B & 0 & 0 & 3A+C & B & B \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B & 0 & B & 3A+C & B \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B & B & B & 3A+C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \\ c_6 \\ c_7 \\ c_8 \\ c_9 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} BC_0 \\ BC_0 \\ BC_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} .$$

De forma geral, o balanço de massa aplicado aos nós de uma rede porosa $N \times N$, resultará no sistema matricial

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b} , \quad (3.14)$$

onde \mathbf{G} é uma matriz $N^2 \times N^2$ composta pelos coeficientes de condutância, \mathbf{c} um vetor de tamanho N^2 contendo as concentrações nodais, e \mathbf{b} um vetor de tamanho N^2 com as condições de contorno às quais a rede está submetida. A solução do sistema matricial dado pela Eq. (3.14), sujeito aos vínculos supracitados, é calculada em função do campo das concentrações nodais por meio de uma rotina padrão para matrizes esparsas. Aqui utilizamos a subrotina *LINBCG*, proveniente da biblioteca *Numerical Recipes*. Uma vez obtida a solução \mathbf{c} das concentrações nodais, computamos o fluxo total que penetra o sistema como

$$\Phi = -\pi r^2 (KD)^{1/2} \sum_{j=1}^{\delta} \left[\frac{C_0}{\tanh(l/\lambda)} - \frac{c_j}{\sinh(l/\lambda)} \right] , \quad (3.15)$$

onde a soma se dá sobre os δ nós conectados por meio de um poro aberto à face de entrada da rede, a qual é mantida a uma concentração constante C_0 .

3.3 Resultados

Antes de relacionar qualquer propriedade de transporte do sistema com suas características fractais de forma quantitativa, é útil visualizar o efeito do aumento do parâmetro $\xi \equiv D/(Kl^2) = (\lambda/l)^2$ sobre o transporte do reagente dentro de um volume poroso típico. As Figs. 19(a)-19(d) foram geradas a partir da solução da Eq. (3.14) para uma única realização aleatória da rede em $p = p_c$, representando todos os poros abertos que compõem o meio e atribuindo a cada um deles uma espessura que é proporcional ao fluxo de massa

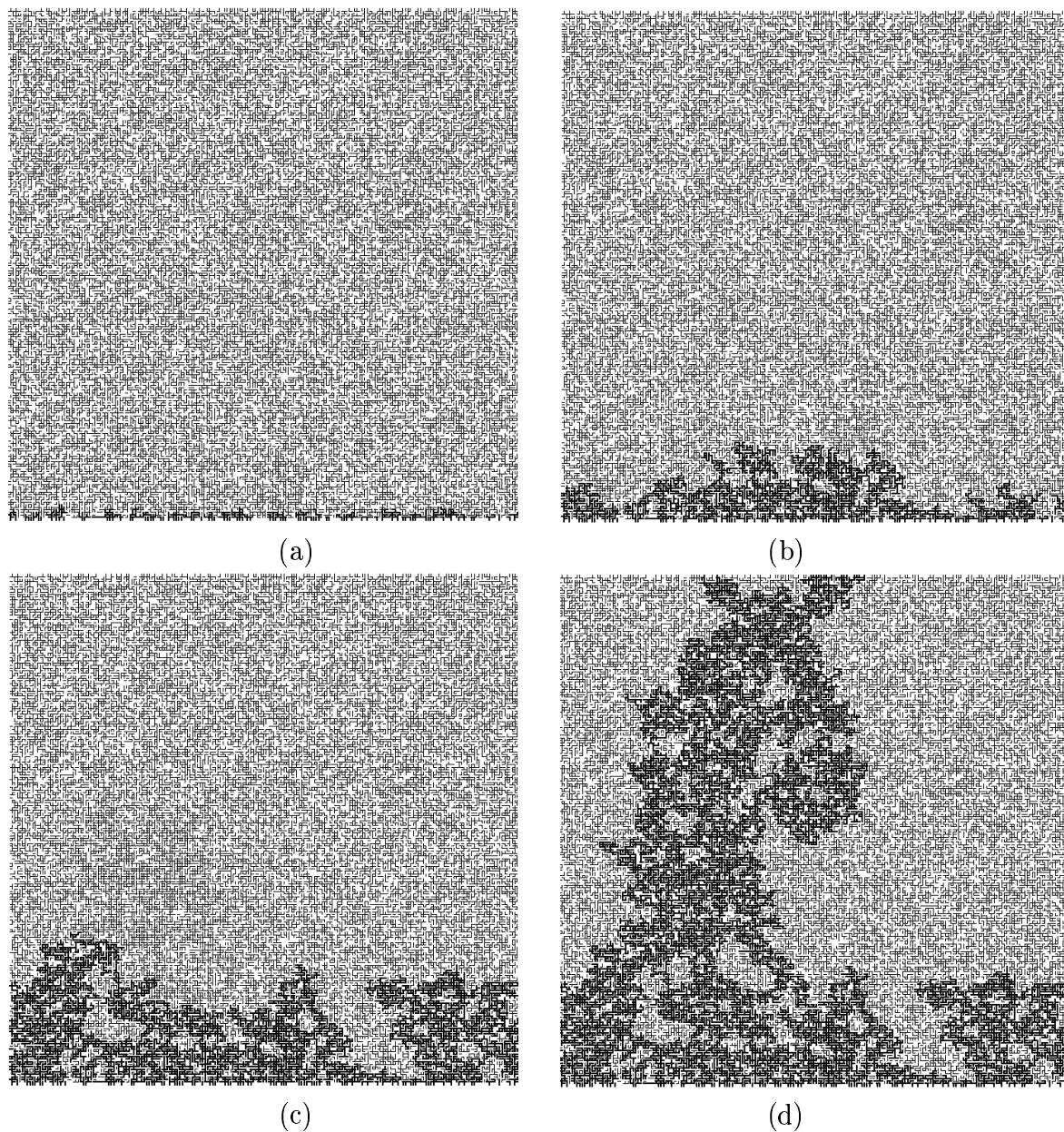


Figura 19 Campos do fluxo de massa em uma realização típica de uma rede quadrada percolante de tamanho 200×200 sujeita a diferentes condições reativo-difusivas especificadas pelo parâmetro $\xi \equiv D/(Kl^2) = (\lambda/l)^2$. (a) $\xi = 10^2$, (b) $\xi = 10^4$, (c) $\xi = 10^6$, (d) $\xi = 10^8$. A espessura de cada ligação é proporcional à magnitude do fluxo de massa do reagente através da mesma.

$J_{i,j}$ correspondente.

Para valores baixos de ξ , duas situações equivalentes podem ser representativas do fenômeno reativo-difusivo: (i) ou o reagente se difunde muito lentamente para o interior do espaço poroso do catalisador, (ii) ou ele é rapidamente consumido na área da superfície ativa dos capilares de acesso. Conseqüentemente, o fluxo de massa do traçador reativo fica totalmente confinado aos poros de entrada da rede [Fig. 19(a)]. À medida que aumentamos o valor de ξ , as moléculas do reagente passam a penetrar mais profundamente no meio poroso antes de serem consumidas nas superfícies dos poros [Figs. 19(b)-19(c)]. Finalmente, na ausência de limitações difusionais à transferência de massa ou, equivalentemente, para valores muito altos do parâmetro ξ , a espécie reagente tem livre acesso às superfícies ativas de todos os poros pertencentes ao agregado percolante [Fig. 19(d)]. Nessas circunstâncias, podemos facilmente identificar as regiões da rede nas quais o transporte e a reação podem ocorrer.

É interessante notar que, diferentemente do problema de transporte elétrico em redes de resistores no ponto crítico de percolação, as "zonas estagnadas" [6] são agora uma parte ativa do agregado incipiente "infinito", i.e., o agregado maior que se estende de um lado a outro da rede. Além disso, todos os agregados isolados em contato com a face de entrada da rede são também acessíveis ao fenômeno de difusão e reação dos traçadores.

O papel ativo das zonas estagnadas sob condições reativo-difusivas nos fornece uma explicação plausível para o seguinte problema não esclarecido no campo da catálise heterogênea. Há uma quantidade substancial de trabalhos experimentais apresentando fortes evidências de que a medida macroscópica do coeficiente de difusão em alguns catalisadores sob condições inertes pode ser significativamente diferente do valor "reativo" desse parâmetro de transporte [36, 37, 38]. Com base em nossas simulações, podemos argumentar que tal discrepância advém da dramática mudança no volume ativo que acontece ao alterarmos a condição de inerte para reativa. Assim, a difusividade na ausência de reação é equivalente à condutividade numa rede de resistores análoga, onde não há fluxo através das zonas estagnadas. Podemos prontamente comparar essas duas situações com o auxílio da Fig. 20, onde as ligações ativas de uma realização reativa do sistema sem limitações difusionais [alto ξ , ver Fig. 19(d)] foram traçadas destacando-se o esqueleto condutor da rede de resistores percolante.

As implicações que os fatos acima têm no comportamento de escala do sistema podem, então, ser analisados de forma quantitativa. Executamos simulações com 3200, 1600, 800, 400 e 200 realizações em redes de ligações de tamanho $L = 32, 64, 128, 256$ e 512,



Figura 20 Diagrama esquemático de uma realização reativa do sistema para alto ξ . O volume ativo é formado pelo esqueleto condutor (linhas espessas) e pelas demais ligações ativas disponíveis para difusão e reação (linhas finas). Em contraste, o volume ativo do caso inerte difere drasticamente do volume reativo, sendo composto apenas pelas ligações pertencentes ao esqueleto condutor.

respectivamente, geradas no ponto crítico de percolação, $p_c = 0.5$, e em um amplo intervalo de valores do parâmetro ξ . Em cada realização, computamos o fluxo Φ e calculamos então a sua média sobre as realizações correspondentes. A Fig. 21 é um gráfico logarítmico mostrando a dependência do fluxo de massa médio com ξ , em diferentes tamanhos de rede. Para efeito de comparação, também mostramos o comportamento reativo de uma rede completamente ocupada ($p = 1$), de tamanho $L = 512$, no mesmo intervalo de valores de ξ . Três regimes reativo-difusivos distintos podem ser claramente identificados no caso de redes na criticalidade. Primeiro, uma típica região de escala, para valores baixos de ξ , passa para outra, também em lei de potência, mas com menor expoente. A segunda região de escala estende-se por um intervalo intermediário de valores de ξ e eventualmente satura, passando a uma terceira região caracterizada pela formação de um patamar, ao se atingir um fluxo de massa máximo, que depende fortemente do tamanho do sistema.

No caso da primeira região, uma vez que o fluxo de massa do reagente permanece confinado aos poros de entrada da rede, recuperamos o comportamento de escala clássico

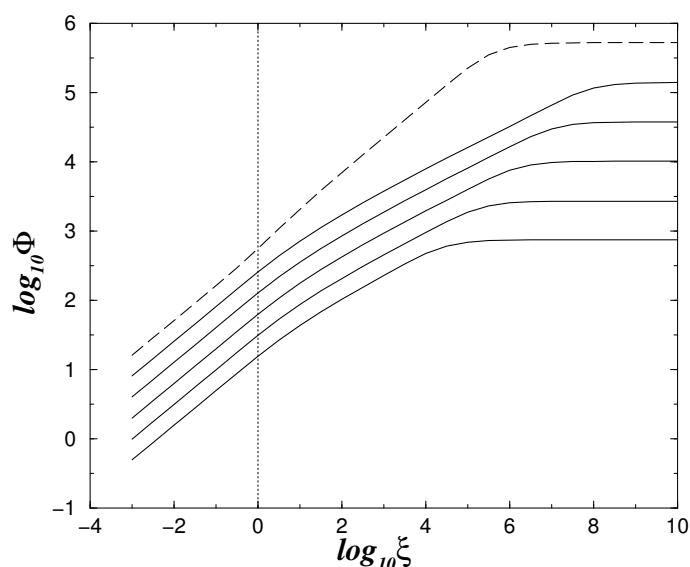


Figura 21 Gráfico em escala logarítmica do fluxo de massa do reagente Φ que penetra a rede de poros contra o parâmetro reativo-difusivo ξ . De baixo para cima, as linhas sólidas correspondem a redes no ponto crítico de percolação ($p_c = 0.5$) com tamanhos $L = 32, 64, 128, 256$ e 512 . Para efeito de comparação, mostramos também a linha pontilhada que é o resultado da simulação para uma rede completamente ocupada ($p = 1$).

da difusão e reação em um único poro liso,

$$\Phi \sim L\xi^{1/2}, \quad (3.16)$$

onde $\xi^{1/2}$ é uma medida local do comprimento de penetração difusivo limitado pela reação química. O fator L está relacionado ao fato de que um número médio de pL capilares estão acessíveis para difusão e reação à entrada da rede, embora alguns desses tubos não pertençam ao agregado percolante. Com o propósito de assegurar a validade da nossa abordagem contínua ao nível de poro em termos da descrição da difusão molecular [Eq. (3.2)], consideraremos que o valor mínimo usado para λ em todas as simulações, $\lambda_{min} = (\xi_{min})^{1/2}l \approx 0.03l$, é muito grande comparado ao livre caminho médio da espécie reagente.

Na região de altos valores do parâmetro ξ , o fluxo de massa atinge um valor de saturação Φ_{sat} que é estritamente reativo e, por conseguinte, proporcional ao volume acessível total da rede de poros. Em particular, para o caso de uma reação de primeira ordem acontecendo em uma rede percolativa na criticalidade, segue que

$$\Phi_{sat} \sim L^\alpha, \quad (3.17)$$

onde $\alpha \approx 1.89$ é a dimensão fractal do agregado incipiente infinito [6, 32]. Na Fig. 22,

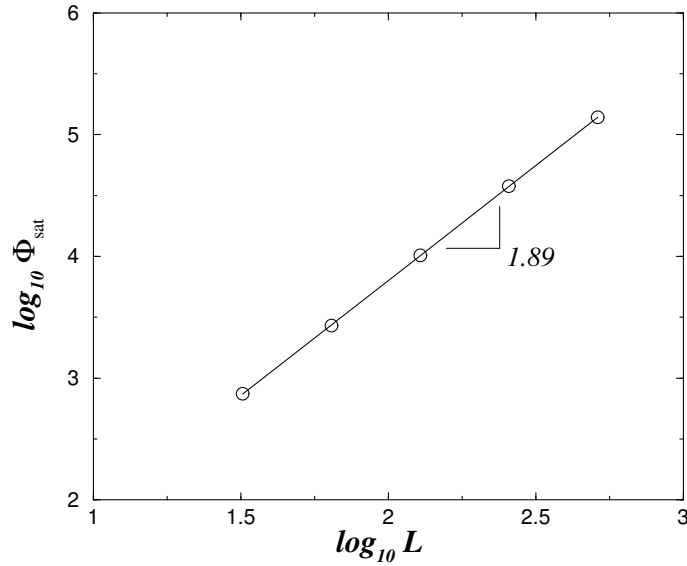


Figura 22 Gráfico logarítmico do fluxo de saturação Φ_{sat} versus o tamanho do sistema L para redes no ponto crítico de percolação (círculos). A linha reta é o ajuste linear aos dados pelo método dos mínimos quadrados e o número indica a inclinação $\alpha = 1.89 \pm 0.03$.

mostramos, em escala logarítmica, como Φ_{sat} varia com o tamanho do sistema L . O melhor ajuste linear aos dados é bastante consistente com o comportamento em lei de potência dado pela Eq. (3.17) e o expoente resultante $\alpha = 1.89 \pm 0.03$ está em excelente concordância com o resultado esperado.

Para valores intermediários do parâmetro ξ , todas as curvas na Fig. 21 correspondendo a redes na criticalidade (linhas sólidas) exibem um *crossover* para uma segunda zona de escala, que começa em $\xi \approx 1$ e perdura por mais de quatro ordens de magnitude. Conforme mostrado na Fig. 23, essa mudança é melhor visualizada se simplesmente reescalarmos o fluxo Φ pelo fator pL . Além do colapso dos perfis na primeira região de escala, essa transformação também nos revela um efeito de tamanho finito típico na segunda região de escala, que é remanescente do "enrugamento dinâmico" observado em alguns modelos de crescimento de superfícies [39]. Nessa região intermediária de valores de ξ , a espécie reagente experimenta a estrutura fractal do agregado incipiente infinito. Como consequência, podemos identificar uma região bem definida na qual o fluxo penetrante segue a lei de escala

$$\Phi \sim L^{\alpha/2} \xi^{\beta}, \quad (3.18)$$

onde β é o expoente de escala. A partir do ajuste linear aos dados correspondentes a $L = 512$ pelo método dos mínimos quadrados na região de escala, obtemos $\beta = 0.34 \pm 0.02$. Esse valor é consistente com o expoente de difusão anômala, $1/d_w \approx 0.348$, observado num

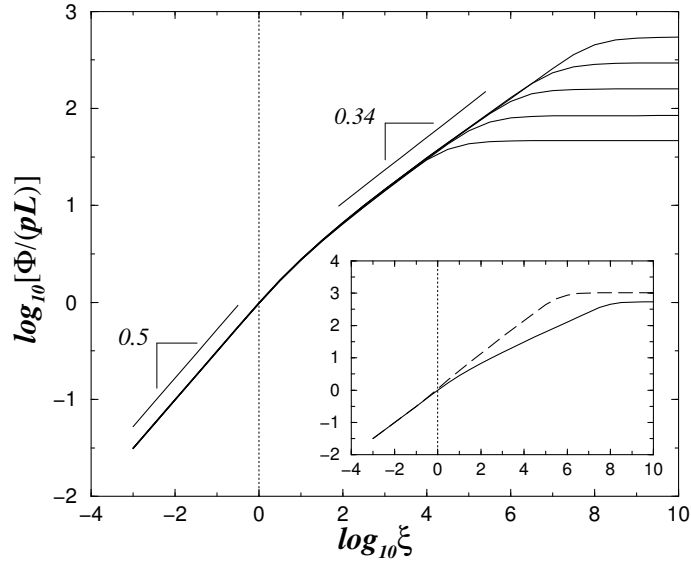


Figura 23 Gráfico logarítmico do fluxo reescalado $\Phi/(pL)$ versus o parâmetro reativo-difusivo ξ em redes percolativas na criticalidade de tamanhos $L = 32, 64, 128, 256$ e 512 , quando vistas de baixo para cima. As linhas retas são as regressões lineares aos dados pelos mínimos quadrados nas regiões reativo-difusivas tradicional e anômala, com os números indicando as respectivas inclinações: 0.5 e $\beta = 0.34 \pm 0.02$. Para efeito de comparação, a inserção mostra os resultados para redes de poros crítica (linha sólida) e não crítica (linha pontilhada), ambas de tamanho $L = 512$.

processo de caminhada aleatória sobre o agregado incipiente infinito em duas dimensões [5]. Tal correspondência pode ser explicada por meio do seguinte argumento de escala [7]. Se considerarmos que a penetração Λ , nesse regime, escala como $\Lambda \sim (Dt)^{1/d_R}$, onde d_R é o expoente crítico da reação-difusão, e fizermos uso das relações $\Phi \sim L^{\alpha/2} \Lambda$ e $K \sim t^{-1}$, obteremos a relação independente do tempo $\Phi \sim L^{\alpha/2} \xi^{1/d_R}$. Conseqüentemente, o expoente crítico d_R deve ser igual ao expoente de uma caminhada aleatória bidimensional no agregado incipiente, $d_w \approx 2.87$, o que, de fato, é consistente com o expoente obtido nas nossas simulações, ou seja, $d_R = 1/\beta \approx 2.94$. A inserção na Fig. 23 reforça o fato de que o comportamento do sistema na criticalidade é notadamente diferente da resposta reativo-difusiva da rede homogênea ($p = 1$) para $\xi > 1$.

O valor ξ_\times , no qual o fluxo Φ passa do comportamento em lei de potência descrito pela Eq. (3.18) para o regime de saturação dado pela Eq. (3.17), fornece outro registro da presença de lei de escala no processo reativo-difusivo. De fato, o gráfico logarítmico mostrado na Fig. 24 indica claramente que ξ_\times depende do tamanho do sistema de acordo com

$$\xi_\times \sim L^z, \quad (3.19)$$

com um expoente $z = 2.69 \pm 0.03$. Nesse ponto, sugerimos que o fluxo Φ segue a relação

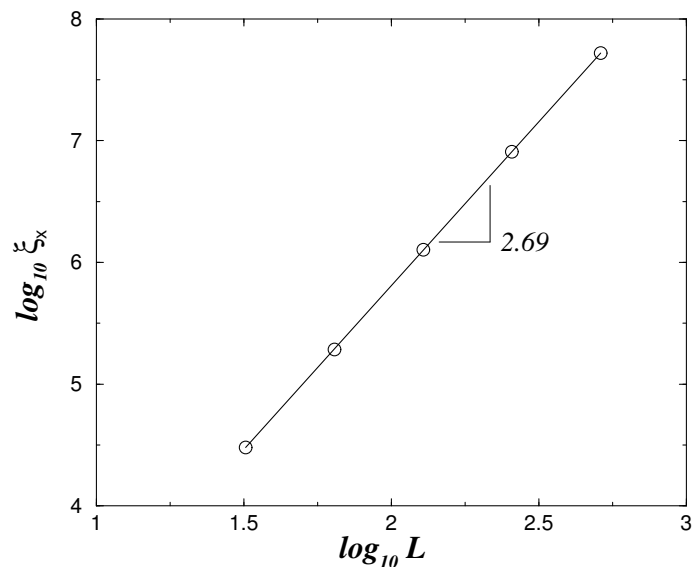


Figura 24 Gráfico em escala logarítmica do *crossover* ξ_x versus o tamanho do sistema L para redes no ponto crítico de percolação (círculos). A linha reta é o ajuste linear aos dados pelos mínimos quadrados com o número indicando a inclinação $z = 2.69 \pm 0.03$.

de escala [40]

$$\Phi \sim L^\alpha f\left(\frac{\xi}{L^z}\right), \quad (3.20)$$

onde $f(u)$ é uma função de escala [39]. Conforme mostrado na Fig. 25, o colapso dos dados obtido ao reescalonarmos Φ e ξ por L^α e L^z , respectivamente, confirma a validade da forma de escala (3.20). Além disso, uma relação direta entre os expoentes α , β e z pode ser obtida [39]. Se nos aproximarmos do ponto de *crossover* pela esquerda, encontraremos $\Phi(\xi_x) \sim L^{\alpha/2} \xi_x^\beta$, enquanto que, pela direita, teremos $\Phi(\xi_x) \sim L^\alpha$. Assim, comparando essas duas relações, verificamos que $L^{\alpha/2} \xi_x^\beta \sim L^\alpha$ e, usando a Eq. (3.19), é possível escrever a seguinte lei de escala:

$$\alpha = 2\beta z. \quad (3.21)$$

Substituindo na Eq. (3.21) os valores encontrados para β e z , obtemos $\alpha \approx 1.83$, um valor que é consistente com a dimensão fractal calculada para o agregado incipiente infinito, $\alpha = 1.89 \pm 0.03$.

3.4 Conclusões

A teoria da percolação certamente nos fornece uma abordagem por modelagem útil ao estudo de uma enorme variedade de sistemas que exibem tanto desordem estrutural

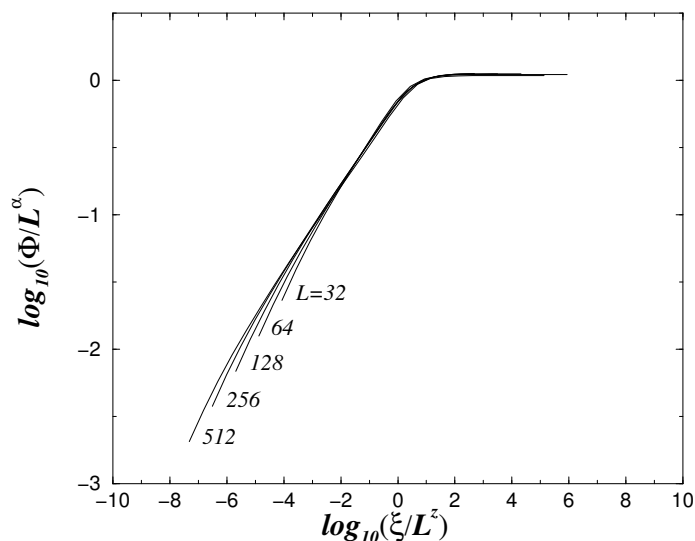


Figura 25 Colapso dos dados obtidos após o reescalonamento de Φ e ξ com L^α e L^ζ , respectivamente.

quanto auto-similaridade estatística. Em particular, a geometria percolativa tem sido usada frequentemente como paradigma conceitual para fenômenos de transporte em meios porosos fracamente conectados. Conforme mencionado na Introdução 3.1, o presente estudo tem especial relevância no campo da catálise heterogênea. Por exemplo, por causa da deposição de coque (resíduos carbônicos provenientes de reações químicas secundárias), a gradual perda de conectividade no espaço ativo de catalisadores porosos pode impor severos prejuízos à eficiência global do processo de reação química desejado [41, 42]. A situação pode tornar-se ainda mais grave se a conversão de reagente ao nível de poro é limitada por mecanismos difusivos de transporte de massa. Portanto, é importante elucidar o efeito da geometria porosa sobre a atividade catalítica num estado marginal de conectividade crítica (e.g., no limiar de percolação).

Em resumo, discutimos o problema que envolve os processos de difusão e reação em redes bidimensionais de poros na criticalidade. Nossos resultados mostram que numa região de valores intermediários do parâmetro ξ , na qual a competição entre difusão e reação química torna-se relevante, a reatividade do meio catalítico é bastante sensível a detalhes estruturais do espaço de poros. Precisamente nessa região, o fluxo de massa Φ do reagente que penetra o sistema exibe o comportamento de escala $\Phi \sim L^{\alpha/2} \xi^\beta$, com um expoente $\beta \approx 0.34$ que pode ser identificado como o inverso do expoente da caminhada aleatória no agregado incipiente infinito, $1/d_w$. Além disso, a análise de tamanho finito dos dados de nossa simulação, nos regimes de escala anômalo e de saturação do processo reativo-difusivo, revelam que é possível descrever o comportamento de Φ para valores

moderados e altos de ξ em termos da relação de escala dada pela Eq. (3.20).

São inúmeras as implicações de nossos resultados. Uma delas está relacionada à enorme discrepância verificada entre os comportamentos reativo-difusivos crítico ($p = p_c$) e não-crítico ($p = 1$) da rede de poros, especialmente no intervalo de valores de ξ no qual a geometria fractal da estrutura percolante crítica tem uma influência evidente em seus aspectos difusivos. Nossos resultados fornecem uma evidência inquestionável de que os detalhes da morfologia do espaço de poros podem ter uma influência decisiva na eficiência do catalisador poroso. Por exemplo, se o aspecto auto-similar do material não for devidamente considerado na representação geométrica do espaço de poros, o consumo de reagentes pode ser extremamente superestimado por qualquer tentativa de modelar o fenômeno reativo-difusivo empregando, por exemplo, modelos pseudo-homogêneos tradicionais.

Outro ponto de potencial interesse diz respeito à possibilidade de desenvolver substratos porosos para aplicações específicas em catálise heterogênea. Evidentemente, apresentamos aqui um estudo de caso típico no qual a geometria da percolação na criticalidade tem um efeito prejudicial à performance do catalisador. Entretanto, podem surgir outras situações nas quais esse tipo de morfologia e um mecanismo reativo-difusivo particular podem se combinar a fim de melhorar o rendimento de uma espécie química desejada. Esse pode ser o caso, por exemplo, quando efeitos de *seletividade de forma* associados com mecanismos de difusão dificultada são capazes de influenciar uma determinada seqüência de reações acontecendo no espaço poroso do catalisador [43, 44, 45]. Finalmente, esperamos que este estudo possa representar uma contribuição útil no que diz respeito à interpretação do comportamento de catalisadores reais.

4 TRANSPORTE LAPLACIANO ATRAVÉS DE INTERFACES IRREGULARES $2D$ PARCIALMENTE PASSIVADAS: UMA EXTENSÃO CONJECTURAL DO TEOREMA DE MAKAROV

4.1 Introdução

O conceito matemático de medida harmônica, ou módulo da derivada normal de um campo Laplaciano em uma interface, está presente em inúmeros fenômenos naturais e industriais, desempenhando um papel particularmente importante em eletroquímica, catálise heterogênea e processos de difusão relacionados à fisiologia animal. O conceito de medida harmônica pode representar, por exemplo, a distribuição de carga elétrica em um capacitor irregular (possivelmente fractal) ou a distribuição de corrente em um eletrodo irregular de uma célula eletroquímica. Do mesmo modo, pode descrever a densidade de probabilidade de partículas em difusão para alcançar uma superfície, no caso de um catalisador com geometria irregular.

O transporte Laplaciano, submetido a condições de contorno de Dirichlet, foi resolvido por Makarov no caso bidimensional [46]. Em um importante teorema de sua autoria, foi demonstrado que *a dimensão de informação da medida harmônica em um conjunto conectado, fractal ou não, é igual a 1, em $D = 2$, onde D é a dimensão de imersão do sistema (embedding dimension)*. O significado físico desse resultado é que o comprimento da *zona ativa* - a zona que recebe a maioria do fluxo Laplaciano - deve ser da ordem

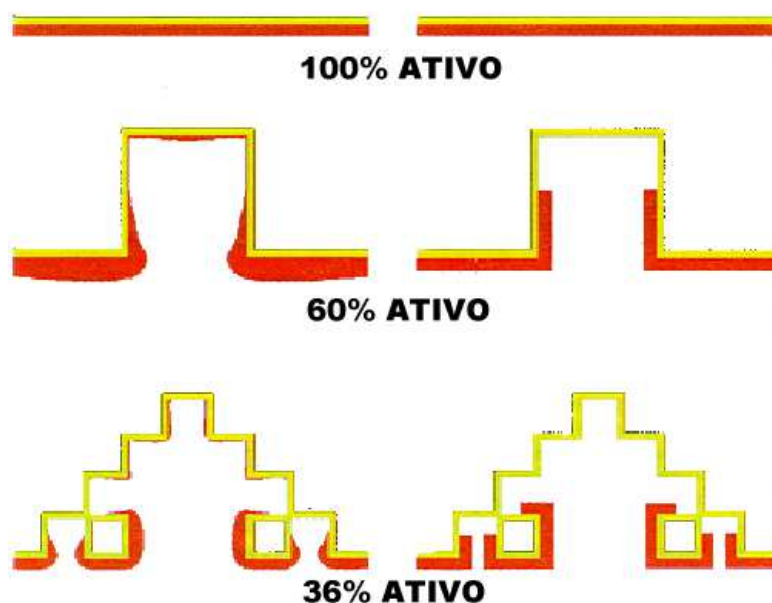


Figura 26 Atividade de três interfaces distintas, submetidas a um campo Laplaciano e CC's de Dirichlet, representada pela espessura da camada na cor vermelha. A fração ativa L_{at}/L_p diminui com o aumento da irregularidade da interface. À direita, uma representação idealizada da distribuição de atividade na interface, na qual a atividade é considerada nula fora da zona ativa.

do tamanho ou diâmetro L da menor esfera que engloba a interface. Esse resultado é uma medida de como a acessibilidade não uniforme da interface a caminhantes aleatórios determina a atividade do sistema. Em catálise, por exemplo, a eficiência da interface pode ser significativamente menor do que o esperado de sua atividade intrínseca, pois partículas em difusão alcançam preferencialmente as protusões ou regiões mais expostas da interface irregular. Tais efeitos, chamados comumente de *screening*, são responsáveis por diferenças substanciais de comportamento entre as partes profundas da interface, que exibem baixa atividade, e as mais expostas, que são extremamente ativas. Devemos ressaltar que o teorema de Makarov só é válido para a condição de contorno (CC) de Dirichlet, nas quais a interface não oferece resistência ao transporte ou, equivalentemente, possui reatividade ou permeabilidade infinitas.

A eficiência de *screening* pode ser caracterizada de forma simples por meio do quociente $S \equiv L_p/L$, onde L_p é o perímetro e L o diâmetro da interface irregular. Uma vez que, de acordo com o teorema de Makarov, o comprimento da zona ativa é função apenas do diâmetro da interface e independe de sua rugosidade ($L_{at} \approx L$), podemos escrever que

$$L_{at} = \frac{L_p}{S},$$

e o fator $1/S$ pode ser considerado como a "eficiência de *screening*" da interface devido

às irregularidades geométricas. Para ilustrar o fenômeno de *screening*, utilizamos o diagrama da Fig. 26, onde a atividade dos sítios das interfaces é proporcional a espessura da camada em vermelho. Como esperado, na interface lisa, a camada em vermelho se distribui uniformemente ao longo de todo seu comprimento. Contudo, com a introdução de rugosidade, passamos a observar o fenômeno de *screening*: a interface passa a funcionar de forma não uniforme. Mais importante, a fração ativa da interface se torna progressivamente menor, à medida que sua irregularidade aumenta. Inspirado pelo resultado obtido por Makarov, foi proposto um método *coarse-graining* que permite estender as consequências do teorema de Makarov a interfaces “resistivas” que não necessariamente obedecem a CC’s de Dirichlet [19]. Esse método permite que se determine o fluxo através de uma interface irregular arbitrária, apenas com o conhecimento de sua geometria, evitando a solução do problema de Laplace em um domínio de contornos complexos, podendo ser aplicado com sucesso a inúmeros problemas de relevância tecnológica e científica.

Um problema relacionado, que surge no campo da catálise heterogênea, é o processo de desativação catalítica, no qual uma diminuição progressiva da atividade da superfície do catalisador é observada com o passar do tempo. Tal diminuição de atividade se deve ao fato de que, juntamente com a reação química principal, acontece uma reação secundária que gradualmente “passiva” a superfície reativa da zona ativa. Logo, uma questão naturalmente surge: o que vem a seguir? Depois da desativação, as partículas em difusão que colidem com as zonas já passivadas são refletidas e podem eventualmente alcançar e reagir em zonas da superfície que não foram passivadas ainda, mas que inicialmente estavam pouco ativas por causa do *screening*. Esse processo é o tema do presente capítulo. Embora os resultados que apresentamos sejam obtidos em $D = 2$, onde o teorema de Makarov é válido, o conceito de zona ativa permanece essencialmente válido em $D = 3$ [47, 48]. Assim, nosso trabalho constitui-se num passo teórico-computacional preliminar para o entendimento do problema de desativação catalítica em interfaces rugosas, tema que representa um assunto prático importantíssimo, uma vez que os custos envolvidos na troca de catalisadores e processos de parada programada na indústria por causa da desativação podem ser altíssimos, alcançando a ordem de bilhões de dólares por ano.

No que diz respeito à desativação catalítica, a característica dinâmica desse fenômeno deve ser considerada no desenvolvimento de sistemas reativo-difusivos, bem como na operação de processos e em estratégias de otimização [41, 49]. Ao nível de *pellet* catalítico, o papel da geometria do espaço de poros na dinâmica do processo de desativação foi o foco de alguns estudos anteriores [50, 51, 52, 53]. Em um trabalho recente, a dinâmica de desativação por meio de *fouling* paralelo de uma interface catalítica irregular operando em

condições de difusão limitada foi investigada [54]. Para o caso particular de uma reação de primeira ordem, uma abordagem analítica geral foi desenvolvida confirmando que, mesmo para uma superfície parcialmente absorvente, o comprimento ativo num poro liso desativado progressivamente permanece constante em função do tempo. Em outro trabalho [55] foi investigada, com o uso de dinâmica molecular, a transição do regime de Knudsen para o molecular no transporte difusivo através de interfaces absorventes bidimensionais, dotadas de geometria irregular. De acordo com os resultados obtidos, o comprimento da zona ativa decresce continuamente com a densidade, enquanto o transporte difusivo muda do regime de Knudsen para o molecular. No limite em que a difusão molecular se torna dominante, foi verificadado que esse comprimento tende a um valor constante, que é da ordem do tamanho do sistema, em concordância com as predições teóricas para o transporte Laplaciano em geometrias irregulares [46, 56]. Além disso, foi mostrado que todas essas características podem ser descritas qualitativamente empregando a caminhada aleatória na modelagem do processo difusivo.

4.2 A célula difusiva

O problema que nos propomos a resolver está ilustrado na Fig. 27. Consideremos uma célula bidimensional, onde massa é transportada por difusão através de um fluido estagnante, a partir de uma linha fonte de comprimento L , em direção a uma interface de rugosidade arbitrária, de perímetro L_p , com o mesmo diâmetro L da linha fonte. No interior da célula, o transporte de massa é regido pela primeira lei de Fick,

$$\vec{q}(\vec{r}) \equiv -D\vec{\nabla}C,$$

onde \vec{q} representa o campo vetorial de fluxo de massa, $C(\vec{r})$ é a concentração local na posição \vec{r} e D é o coeficiente de difusão molecular. No estado estacionário, o campo de concentração satisfaz à equação de Laplace,

$$\nabla^2 C = 0. \quad (4.1)$$

Na linha fonte, impomos uma concentração constante C_S , enquanto as paredes laterais do espaço de acesso entre a fonte e a interface são consideradas perfeitamente não-absorventes. No regime inicial não passivado (parte superior da Fig. 27), a condição de contorno é de Dirichlet ao longo de toda interface ($C = 0$), e a zona ativa é formada pelas

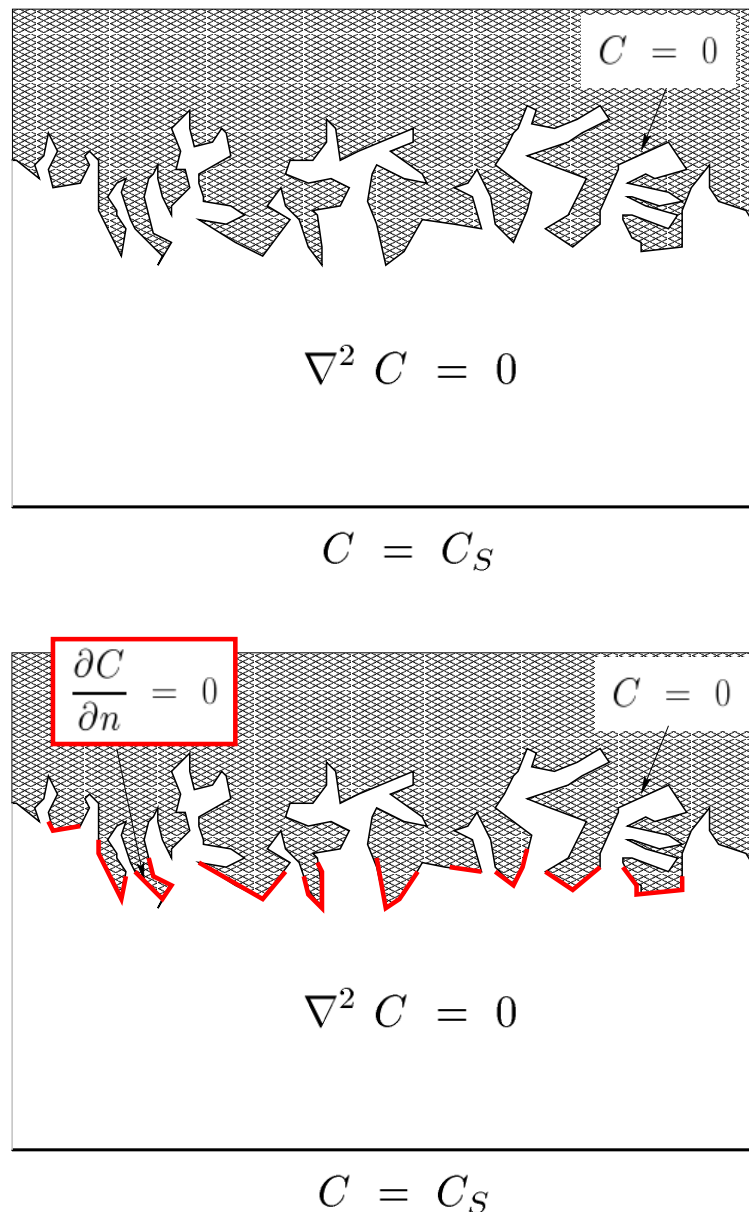


Figura 27 Representação esquemática da célula difusiva submetida ao processo de passivação. A interface reativa é irregular, a concentração do reagente obedece à equação de Laplace, e a linha fonte é mantida a uma concentração constante C_S . O mecanismo de passivação adotado ditará o tipo de condição de contorno num determinado subconjunto da interface, em determinado passo do processo de iteração. (a) Inicialmente, toda a interface obedece à CC de Dirichlet ($C = 0$). (b) Apenas as zonas mais expostas, mostradas em vermelho, entretanto, recebem a quase totalidade do fluxo. Após a passivação, essas mesmas zonas são desativadas (i.e., passam a obedecer a CC's de Neumann, $\partial C/\partial n = 0$) e a zona que concentra a maioria da atividade move-se para regiões mais profundas da geometria irregular. O teorema de Makarov sugere que o comprimento cumulativo da região em vermelho é da ordem do tamanho do sistema.

regiões mais expostas da geometria (mostradas em vermelho na parte inferior da Fig. 27) que, segundo o teorema de Makarov, têm um comprimento cumulativo da ordem do comprimento L do sistema. O problema a ser resolvido é o seguinte: se agora essas mesmas regiões forem passivadas (i.e., as CC's nessas regiões mudarem para condições "isolantes", ou seja, puramente Neumann: $\partial C/\partial n = 0$), qual será a nova zona ativa? Será mostrado na seção seguinte que o comprimento da nova zona ativa é aproximadamente o mesmo comprimento da primeira zona ativa. E mais, isso permanece válido se continuarmos o processo até o ponto em que toda interface seja passivada. Primeiramente, discutiremos o caso simples de um poro liso e, posteriormente, utilizaremos o mesmo procedimento para uma interface fractal típica, nomeadamente a curva quadrangular de Koch.

4.3 O processo de passivação

Devemos lembrar que o conceito de zona ativa, embora poderoso, trata-se de uma enorme simplificação do problema e está baseado numa distribuição extremamente desigual da medida harmônica na interface. A passivação, sendo consequência da atividade local, ocorrerá primeiramente na fração mais ativa da interface. A fim de caracterizar quantitativamente esse processo, temos de encontrar as regiões da interface que recebem os maiores fluxos e constituem uma fração p do fluxo total, a qual é grande mas inferior a 1 (o fluxo total, correspondente a $p = 1$, é suportado por toda interface). Nas nossas simulações consideraremos os comprimentos cumulativos das regiões que recebem uma fração $p = 0.8$ ou 0.9 do fluxo total.

Para uma determinada geometria da interface e passo de passivação, a solução do problema Laplaciano $\nabla^2 C = 0$ para o campo de concentração C dentro da célula difusiva é obtido por meio de discretização numérica. Uma malha estruturada compreendendo elementos quadrilaterais é gerada e a solução é calculada com o uso da técnica de diferenças finitas. A partir da solução de C em um determinado passo de passivação, calculamos cada fluxo de massa local ϕ_i através dos i elementos não passivados da interface, bem como o fluxo total Φ penetrando o sistema.

A medida harmônica, nesse problema, corresponde ao fluxo normalizado por unidade de comprimento, f_i , o qual é computado em cada um dos N elementos de parede em que

a interface é dividida simplesmente como

$$f_i = \frac{\phi_i}{\sum_{i=1}^N \phi_i},$$

onde o fluxo difusivo ϕ_i através do elemento de parede i da interface é dado por

$$\phi_i \equiv \left(-D \frac{\partial C}{\partial n} \right)_i.$$

O comprimento ativo L_{at} , por sua vez, é definido aqui empregando-se a seguinte expressão [57]

$$L_{at} \equiv \left(\sum_{i=1}^N f_i^2 \right)^{-1} \quad (1 \leq L_{at} \leq L_p).$$

Assim, $L_a = 1$ corresponde a uma distribuição completamente "localizada", na qual o fluxo total atravessa um único elemento de parede da interface, e $L_a = L_p$, por outro lado, corresponde a uma distribuição perfeitamente uniforme, na qual o fluxo se distribui igualmente por todos os elementos de parede.

Começando com uma interface completamente ativa (sem nenhum elemento passivado), selecionamos os elementos de parede que têm os maiores fluxos de massa ϕ_i , cuja soma é uma grande fração constante p do fluxo total Φ . A seguir, mudamos as CC's desses elementos do tipo Dirichlet, $C = 0$, para Neumann, $\partial C / \partial n = 0$. Tais operações constituem a primeira iteração.

A seguir começamos a segunda iteração: o campo de concentração e os fluxos locais nas partes potencialmente ativas restantes (aquelas que ainda são do tipo Dirichlet) são recalculados. Uma nova zona ativa é determinada pela seleção da mesma fração p da atividade total. Depois ela é passivada e assim por diante. Em cada passo de iteração it , contamos o número de elementos $L_{it}(p)$ que suportam os fluxos mais altos e cuja soma corresponde à fração constante p do fluxo total. Isso é o que denominamos comprimento da zona ativa L_a no estágio it . Se esse comprimento se mantiver constante em função de it , a zona passivada cumulativa será uma função linear de it até que toda interface seja passivada. É o que acontece aproximadamente numa interface prefractal e, como veremos adiante, muito precisamente num poro liso.

Durante esse processo, o fluxo total no sistema diminui lentamente. Uma vez que nos restringimos aqui ao estudo dos efeitos da passivação na evolução da superfície ativa, renormalizamos os fluxos locais em cada iteração do processo de passivação. Isso corresponde à definição da dimensão de informação que é computada da distribuição da

medida normalizada. A dinâmica complexa do fluxo total, que certamente é um assunto de interesse prático, é discutida em outros modelos reativo-difusivos mais realistas [58].

4.3.1 Passivação seqüencial de um poro liso

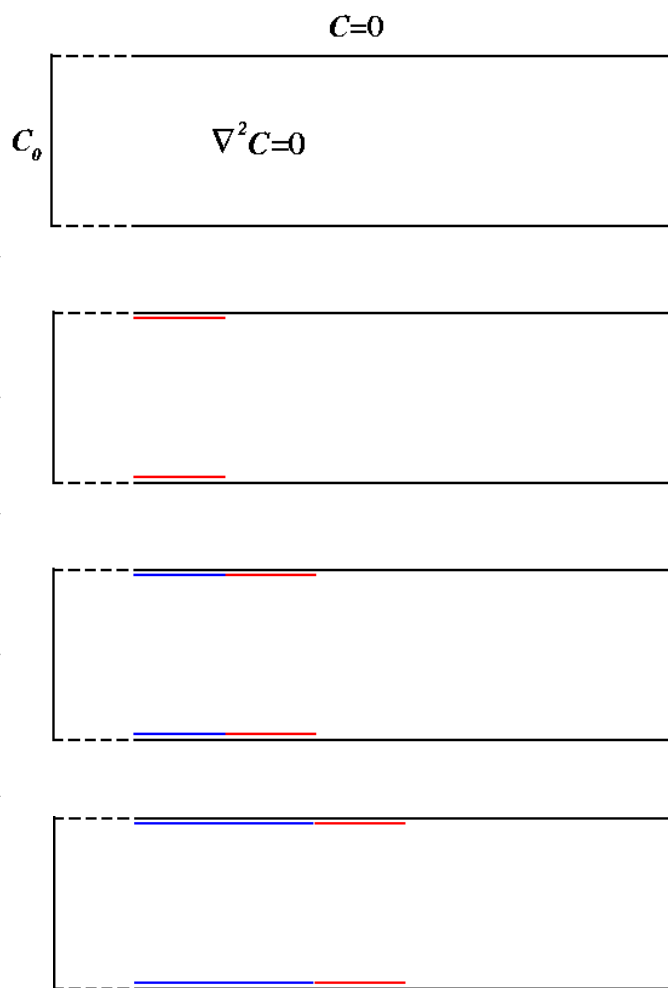


Figura 28 Diagrama esquemático do processo de passivação aplicado a um poro liso. A quantidade $L_{it}(p)$ da interface passivada (mostrada em vermelho) em cada iteração do processo permanece constante. É da ordem da metade do diâmetro de entrada L . O processo de passivação segue uma seqüência simples de translações da entrada do poro pelo mesma distância passivada $L_{it}(p)/2$ (mostrada em azul).

Primeiramente, aplicaremos o esquema de passivação que propomos ao caso de um poro finito liso, conforme mostrado no diagrama na Fig. 28. Nesse caso, o fluxo na configuração inicial (não passivada) diminui monotonicamente da entrada para as partes mais profundas do poro. Por motivos práticos, consideraremos que existe uma pequena zona passiva na entrada do poro, a fim de suprimir divergências locais relacionadas a desconti-

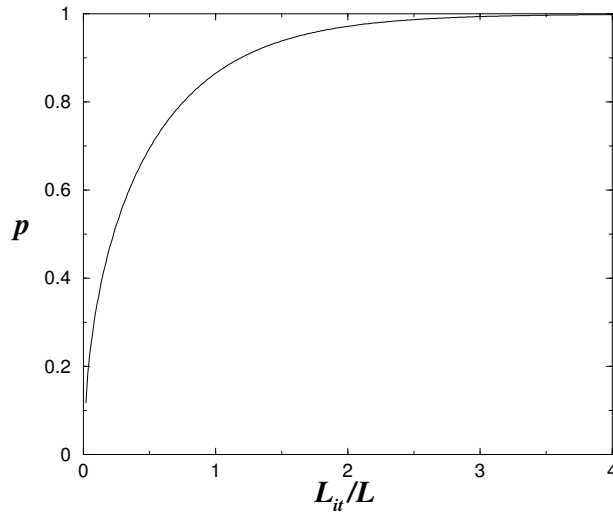


Figura 29 Dependência da fração p do fluxo total com a razão L_{it}/L para o caso de um poro liso.

nuidades não realistas entre a fonte e as paredes absorventes nos cantos da entrada. Por simetria, a quantidade L_{it} que recebe uma fração p do fluxo total é formada pela soma dos comprimentos de dois subconjuntos de paredes paralelas idênticas, localizados à entrada do poro. De acordo com a Fig. 29, o comprimento L_{it} , que suporta uma fração p , aumenta rapidamente com p e satura em um valor próximo ao do diâmetro L da entrada do tubo. Por exemplo, verificamos que um comprimento $L_{it} = L$ suporta cerca de 90% do fluxo total, de acordo com a interpretação prática do teorema de Makarov. A quantidade L_{it} da interface que é passivada em cada iteração deve permanecer essencialmente *constante* para um dado valor da fração p . Ou seja, o processo de passivação pode ser descrito como uma simples seqüência de translações da entrada do poro na direção axial por uma distância de $L_{it}/2$, conforme ilustrado na Fig. 28. O comprimento passivado cumulativo

$$S_{it} = \sum_{j=1}^{it} L_j$$

para $p = 0.9$ está mostrado na Fig. 30 para um poro de diâmetro 30ℓ e profundidade 185ℓ (perímetro total 400ℓ), onde ℓ é a unidade elementar de passivação. O comprimento passivado cumulativo satura no valor correspondente ao perímetro do poro. Em detalhe, a Fig. 30 mostra também que o comprimento ativo é constante durante o processo de passivação. Esse resultado não é surpreendente do ponto de vista teórico, uma vez que as quantidades passivadas transladam sucessivamente a fonte para o interior do poro. Todavia, é interessante do ponto de vista qualitativo, pois indica que os caminhantes aleatórios são absorvidos da fonte essencialmente dentro dos limites de um ângulo da ordem de $\pi/2$ ou de uma profundidade da ordem da largura lateral. Isso corresponde

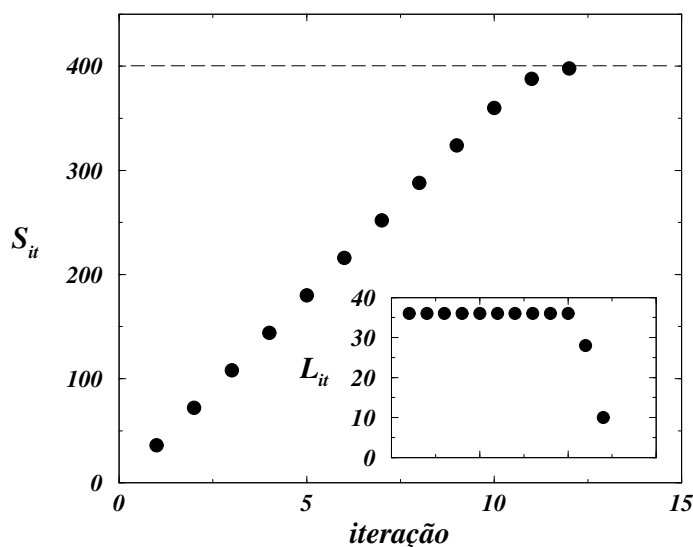


Figura 30 Dependência da quantidade cumulativa passivada S_{it} em cada passo it do processo para o caso de um poro liso de largura $L = 40\ell$ e perímetro $L_p = 400\ell$. O gráfico em destaque mostra a sequência correspondente para L_{it} .

qualitativamente ao resultado de Makarov. Esse resultado significa que, essencialmente, todas as partículas estão colidindo com as paredes do poro a uma distância da ordem da largura do poro. Durante a passivação, as partículas em difusão que são emitidas pela fonte podem ter dois destinos diferentes: ou se difundem sem colidir com as paredes dos poros, ou colidem com as regiões passivadas e são refletidas. Porém, a fração de partículas do primeiro tipo é muito pequena, de forma que a absorção (e a conseqüente passivação) é devida às partículas que colidiram com paredes passivadas por diversas vezes. Mesmo que a região passivada seja grande, apenas as partes mais profundas dela agirão como fonte, constituindo-se agora numa fonte *profunda*. Realmente, o fato de que a absorção é nesse sentido "local", é qualitativamente geral e será confirmado pelo estudo da interface prefractal na seção seguinte.

4.3.2 Passivação seqüencial de uma superfície prefractal

Passemos agora à investigação do processo de passivação aplicado a uma interface irregular. A curva quadrangular de Koch é utilizada aqui como uma geometria paradigmática, mas esperamos que os resultados obtidos sejam válidos também para outras estruturas complexas e geometrias irregulares.

Na parte esquerda da Fig. 31a, mostramos as curvas de isoconcentração calculadas

numericamente para uma interface completamente ativa (sem passivação). Depois de seleccionar e passivar os elementos mais ativos segundo o esquema descrito anteriormente, o campo de concentração e os fluxos locais nas possíveis partes ativas do restante da interface são recalculados e uma nova iteração do processo de passivação é executada. Repetimos esse procedimento até o momento em que toda a interface se torne inativa (passivada). As figuras 31b-f mostram o efeito da passivação em seqüência no campo de concentração C depois de 1, 3, 5, 7 e 9 iterações, respectivamente, do processo de passivação. Os resultados mostrados nas Figs. 31a-f indicam claramente que a parte da interface recebendo a maior parte do fluxo está gradualmente se movendo para as regiões mais profundas de célula à medida que a passivação se desenvolve. Na parte direita das Figs. 31a-f, mostramos como a interface fractal se torna progressivamente passivada em cada uma das iterações correspondentes.

Na Fig. 32 mostramos a evolução durante o processo de passivação da variável cumulativa S_{it} para $p = 0.8$ e 0.9 . Como podemos observar, S_{it} exhibe o mesmo aumento linear do poro liso desde o início do processo de passivação. Esse comportamento persiste até um *crossover* para um regime de saturação correspondente ao começo da completa desativação do sistema. A inserção na Fig. 32 mostra a variação de L_{it} para as mesmas geometrias e valores da fração p . Nesse caso de uma interface fractal, observamos que o comprimento ativo, definido acima como o suporte da fração p da atividade, exhibe flutuações, mas conserva a mesma ordem de magnitude até que toda interface seja passivada. Notemos que para $p = 0.8$ e $p = 0.9$, respectivamente, os comprimentos das sucessivas zonas ativas são de aproximadamente 60ℓ e 100ℓ . São da ordem do diâmetro da interface (igual a $3^4\ell = 81\ell$). Isso corresponde ao resultado de Makarov, mesmo com o aumento da região refletora em cada passo da iteração.

Embora esperado para interfaces regulares (e.g., para a geometria de um poro), o regime de comprimento de passivação constante observado não é um resultado trivial para uma estrutura fractal complexa. Podemos entender esse comportamento pelo uso do conceito de zona ativa. Conforme ilustrado pelo caso do poro liso, cada fragmento da zona ativa, *independentemente de seu tamanho*, encontrará, depois da passivação, uma região absorvente (e ativa) nas imediações que é essencialmente do *mesmo tamanho*. Esse é o motivo pelo qual a zona ativa, embora fragmentada num prefractal, exhibe um comportamento aproximadamente constante.

Todas essas considerações sugerem uma extensão conjectural do teorema de Makarov para interfaces parcialmente passivadas. Tal conjectura prediz que, enquanto a parte

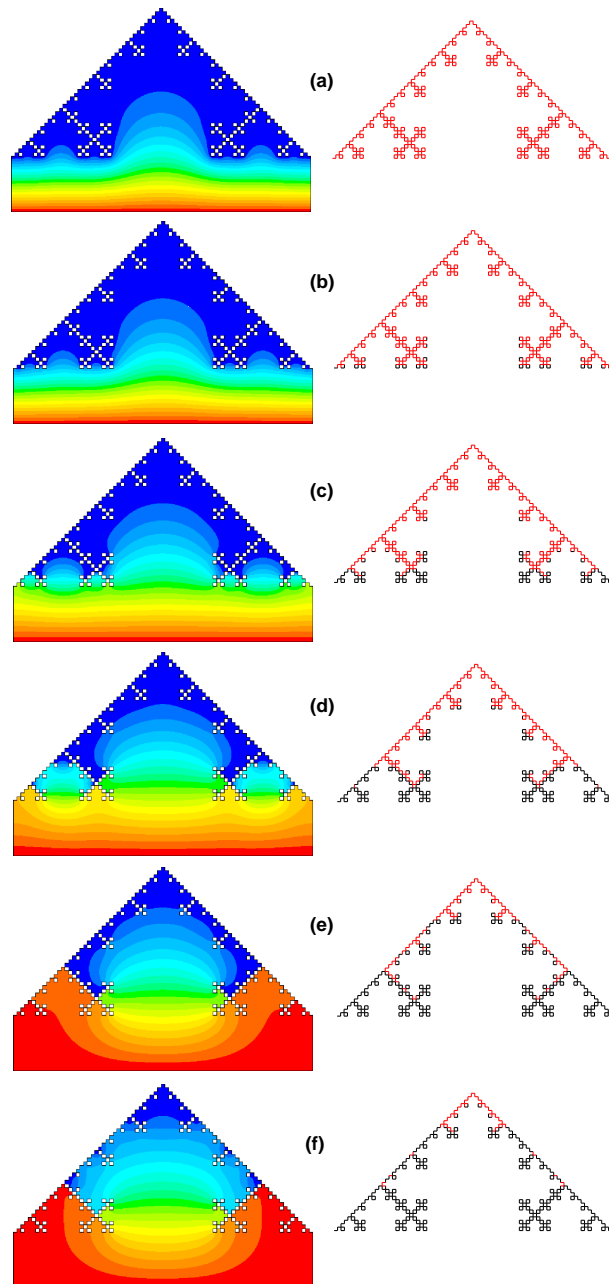


Figura 31 Iterações da passivação da quarta geração do prefractal quadrático de Koch de dimensão fractal $D = \text{Log}5/\text{Log}3$. Nesse caso, o diâmetro L e o perímetro L_p são respectivamente iguais a $81l$ e $625l$, em termos do limite de corte inferior. À esquerda, as linhas de isoconcentração da espécie em difusão em diferentes iterações do processo de passivação: (a) configuração inicial, (b) $it = 1$, (c) 3, (d) 5, (e) 7, e (f) 9. A concentração diminui de vermelho para azul. À direita, as interfaces correspondentes do prefractal com os elementos de parede não passivados, em vermelho, e passivados, em preto.

não passivada da interface for suficientemente maior do que o tamanho L do sistema, o transporte na interface irregular deverá acontecer numa *zona ativa* L_{ac} cujo comprimento permanecerá da ordem de L .

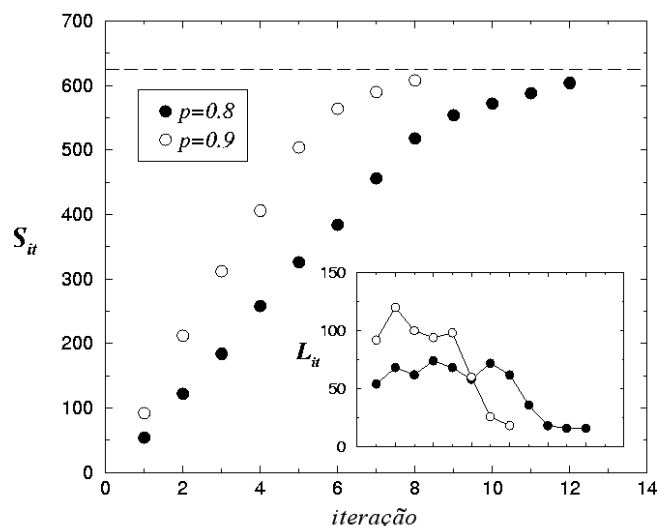


Figura 32 Dependência do comprimento passivado cumulativo S_{it} em cada passo it do processo, para diferentes valores de p . A linha pontilhada corresponde ao perímetro da interface $L_p = 625\ell$. No detalhe, mostramos a seqüência correspondente para L_{it} . L_{it} permanece aproximadamente constante durante o processo até a completa passivação da interface que ocorre depois de 8 e 5 iterações para $p = 0.8$ e 0.9 , respectivamente.

4.4 Discussão e conclusões

O transporte devido a campos Laplacianos em direção a superfícies irregulares é um fenômeno extremamente comum na natureza com importantes aplicações científicas e tecnológicas, incluindo a transferência de calor, o transporte eletroquímico, a catálise heterogênea e a troca de gás do ar para o sangue durante o processo de respiração. No caso da catálise heterogênea, por exemplo, o cenário típico na escala microscópica é uma célula onde espécies reagentes têm de ser transportadas por difusão através do interior de um fluido a fim de alcançarem uma superfície catalítica ativa e serem consumidas de acordo com um determinado mecanismo de reação [30, 31]. A influência da morfologia da superfície na eficiência do catalisador tem certamente um papel importante nesse processo

e já foi tema de alguns estudos anteriores [13, 14, 17].

Neste ponto, é importante discutir o que pode ser inferido de nossos resultados quando a ordem da fractalidade aumenta em direção à realização do mesmo problema em um fractal matemático. Quando a geração do prefractal aumenta, a razão L/L_p do comprimento ativo primário com o perímetro diminui para zero. Nesse sentido, a zona ativa torna-se cada vez mais diluída. Nessa situação, a passivação daquela zona corresponderá também a uma fração gradualmente menor da superfície. No caso do fractal matemático, o comprimento ativo representa uma fração infinitesimal do perímetro total. Como consequência, a modificação da atividade nessa fração da interface não alterará apreciavelmente as trajetórias das partículas chegando à interface, pois elas explorarão por reflexão regiões próximas que são de Dirichlet e têm massa "infinita" comparada àquela da antiga zona ativa e que agora é do tipo Neumann. Mais especificamente, consideremos o caso de um fractal (matemático) F' com dimensão D'_f suportado por nosso fractal inicial F com dimensão D_f , contanto que D'_f seja rigorosamente menor do D_f . Nesses termos, nossa conjectura está baseada no fato de que, se $D'_f < D_f$, F' está infinitamente "diluído" em F . Conseqüentemente, partículas em difusão poderão finalmente encontrar regiões do tipo Dirichlet em qualquer vizinhança da zona passivada. A extensão conjectural do teorema de Makarov poderá então ser escrita como: "a dimensão de informação da medida harmônica de um fractal com dimensão D_f , suportando um fractal com dimensão D'_f , estritamente menor do que D_f , que é do tipo Neumann, é igual a 1." A possível extensão de tais estudos para a passivação de interfaces irregulares em $D = 3$ teria, evidentemente, importantes conseqüências.

5 TRANSPORTE DE CALOR EM DUTOS RUGOSOS

5.1 Introdução

O estudo de fenômenos de transporte em meios irregulares é plenamente reconhecido nos dias de hoje como um tema de pesquisa importante, possuindo inúmeras aplicações tecnológicas e industriais. Em particular, o papel da morfologia de uma interface ativa na eficiência de dispositivos onde há transporte de calor, massa ou quantidade de movimento tem sido objeto de grande interesse para a comunidade científica. Por exemplo, o desenvolvimento de uma abordagem moderna para o projeto de trocadores de calor deve, necessariamente, incluir a geometria detalhada da superfície de troca como um parâmetro de *design* desses equipamentos. Sabe-se, nessa área, que a inclusão de irregularidades, como aletas ou superfícies estendidas, a uma interface de troca térmica pode aumentar sobremaneira a taxa de transferência de calor do processo e, por conseguinte, a eficiência do trocador [59, 60].

Na prática, as restrições ao aspecto geométrico de uma interface de troca resultam de um balanço típico em tecnologia que, por um lado, considera a complexidade e o custo na confecção da estrutura e, por outro, sua performance. É também comumente aceita a noção de que a capacidade do equipamento é diretamente proporcional à área superficial disponível para a troca térmica. A veracidade dessa última informação, no entanto, pode ser facilmente contestada, principalmente quando se opera em condições nas quais a condução térmica é o mecanismo responsável pelo transporte de calor. Se considerarmos, por exemplo, o efeito da acessibilidade não-uniforme de elementos ativos em uma superfície de troca altamente irregular, verificaremos que, por causa dos efeitos de *screening*, as regiões correspondentes a protuberâncias apresentam alta eficiência em detrimento das partes profundas dos *fiordes*, que são de acesso muito mais difícil. Em

conseqüência, a eficiência da superfície de dispositivos de troca térmica, operando em determinadas condições difusivo-convectivas, pode ser substancialmente menor do que a esperada, quando se leva em conta somente a condutividade intrínseca do material ou, de maneira mais genérica, a atividade de sua superfície nominal.

Um problema inteiramente análogo pode ser encontrado em eletroquímica, mas com o benefício da disponibilidade de evidências experimentais diretas. A atividade não-uniforme durante o transporte linear através de interfaces irregulares de eletrodos é igualmente passível de explicação em termos de um efeito de *screening* inteiramente similar ao observado em transporte de calor. A pesquisa nessa área tem se desenvolvido intensamente nos últimos anos [19, 20, 61], dedicando-se principalmente à introdução, ao cálculo e à aplicação do conceito de *zona ativa* no transporte Laplaciano através de interfaces irregulares. Por exemplo, um esquema de *coarse-graining* recentemente proposto por Sapoval [19] permite-nos computar o fluxo através de superfícies de eletrodos conhecendo-se somente a geometria das mesmas, sem que seja necessário resolver efetivamente o problema genérico de transporte difusivo.

O estudo do transporte de calor por convecção forçada no escoamento laminar de um fluido, através de dutos ou placas paralelas com paredes perfeitamente lisas, é conhecido na literatura como *problema de Graetz*. A solução analítica desse problema foi obtida primeiramente por Graetz [62], supondo condições de escoamento estacionário, irrotacional e incompressível, propriedades constantes para o fluido, perfis de velocidades completamente desenvolvidos (i.e., perfis de velocidades iguais em todas as seções retas ortogonais ao escoamento) e ausência de efeitos de dissipação de energia. Desde então, diversos trabalhos têm procurado melhorar a precisão da solução de Graetz e generalizar o problema a fim de incluir outros tipos de condições de contorno [63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. O desenvolvimento e a solução de modelos mais realistas para o transporte de calor em configurações de escoamento interno e condições de convecção forçada também têm despertado grande interesse científico [70, 71, 72]. Entretanto, poucos estudos têm se dedicado à investigação de uma importante extensão do problema de Graetz, a saber, o caso no qual os processos de escoamento e transporte de calor estão confinados por paredes de geometria irregular.

Neste capítulo, o objetivo é aplicar o conceito de zona ativa em transporte Laplaciano para investigar a transferência de calor, no estado estacionário, por difusão e convecção, em um fluido escoando através de um duto cujas paredes são interfaces irregulares. Como paradigma para a irregularidade, utilizaremos uma interface *fractal*. Optamos por esse tipo de estrutura, fundamentalmente, por causa da natureza peculiar de sua geometria, na

qual o crescimento da área superficial (ou do perímetro, para o caso bidimensional) com o tamanho do sistema ocorre de maneira anômala, quando comparado ao comportamento de objetos Euclidianos tradicionais. É importante ressaltar que modelos fractais têm sido bastante utilizados como uma descrição plausível para geometrias rugosas complexas [21, 39]. O conceito de fractalidade tem ainda aplicações na modelagem da geometria de superfícies de diversos materiais desordenados, incluindo suportes catalíticos e adsorventes porosos [13, 14, 17, 73].

De forma surpreendente, constataremos que o fluxo de calor praticamente não depende da rugosidade do duto, no caso em que o processo é controlado pelo mecanismo condutivo de transporte de energia. Quando comparados ao comportamento de um duto liso e em condições nas quais o mecanismo dominante é a convecção, os resultados computacionais mostram claramente que erros significativos na estimativa da eficiência de trocadores de calor podem ser encontrados se as não-homogeneidades da superfície ativa não forem consideradas de forma adequada.

5.2 Escoamento viscoso entre placas rugosas

Conforme mostrado na Fig. 33, o sistema físico objeto de nosso estudo é composto por um duto bidimensional de comprimento L cujas paredes delimitadoras são duas interfaces idênticas separadas por uma distância $2h$. Além disso, os quatro diferentes modelos de dutos empregados em nossas simulações podem ser vistos na Fig. 34, onde podemos observar que a interface lateral dos dutos é formada por 10 células que, de cima para baixo, correspondem ao gerador, à primeira, à segunda e à terceira gerações da curva quadrangular de Koch. Conseqüentemente, o perímetro total de cada uma dessas paredes aumenta em $2/3$ quando comparado ao perímetro da geração anterior.

A descrição matemática detalhada da mecânica de fluidos no interior do duto baseia-se na suposição de que temos um escoamento estacionário de um fluido contínuo, Newtoniano e incompressível. Em tais condições, as equações de Navier-Stokes (5.1,5.2) e da

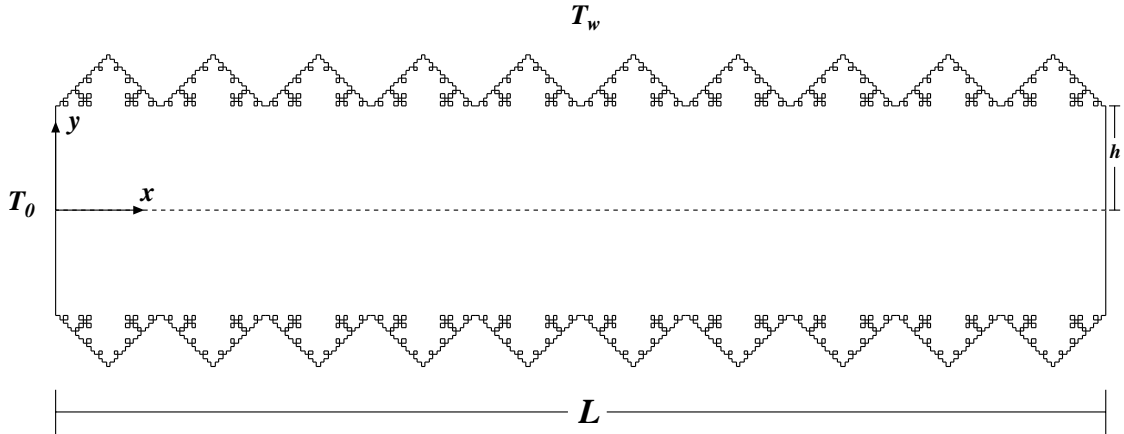


Figura 33 Diagrama esquemático do duto usado em nossas simulações. As paredes compõe-se de uma seqüência de células fractais com a geometria da curva quadrangular de Koch. O fluido escoar no estado estacionário da esquerda para direita com $Re \approx 1$. Uma temperatura constante T_0 é imposta à entrada, enquanto a temperatura de ambas as interfaces é T_w . Investigamos o transporte estacionário de calor no caso em que $T_0 > T_w$, i.e., o calor flui da região central do duto para as interfaces delimitadoras do mesmo.

continuidade (5.3) resultam em [3]

$$\rho \left[u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right] = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right], \quad (5.1)$$

$$\rho \left[u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right] = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right], \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (5.3)$$

onde as variáveis independentes x e y denotam a posição no interior do duto, u e v são as componentes x e y do vetor velocidade, respectivamente, e p é a pressão local no sistema. As propriedades físicas relevantes do fluido são a sua densidade ρ e sua viscosidade μ . Nas nossas simulações, empregamos ainda a condição de não-deslizamento ao longo de toda interface fluido-sólido, gradiente igual a zero na saída do duto ($x = L$) e perfil de velocidade parabólico na entrada do duto,

$$u(0, y) = \frac{3}{2} u_m \left[1 - \left(\frac{y}{h} \right)^2 \right], \quad (5.4)$$

onde u_m é a velocidade média na entrada do duto. O número de Reynolds é definido aqui como $Re \equiv \rho u_m h / \mu$ e, por simplicidade, restringimos nosso estudo ao caso em que seu valor é suficientemente baixo ($Re \approx 1$), assegurando um regime laminar viscoso de escoamento. Por fim, consideramos também que a viscosidade independe da temperatura, de forma que os problemas de escoamento e transporte de calor ficam desacoplados e podem ser resolvidos independentemente.

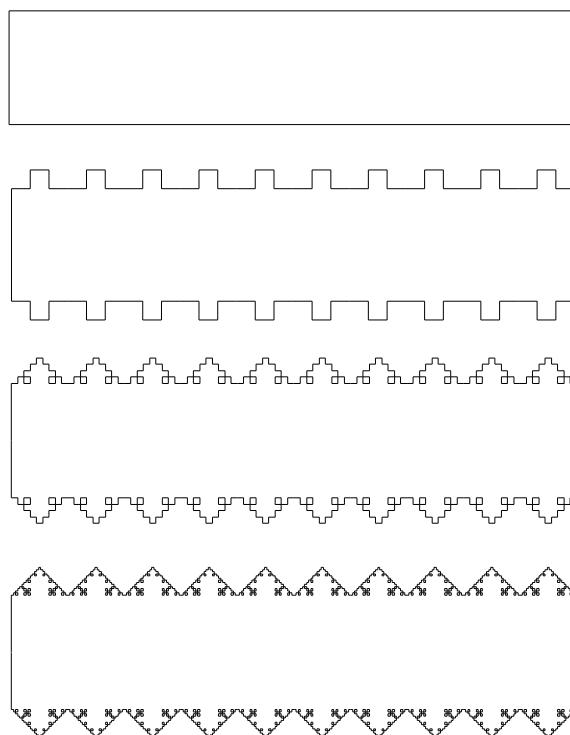


Figura 34 Modelos de dutos liso (no topo) e rugosos utilizados em nossas simulações. Cada duto rugoso, de cima para baixo, tem suas paredes horizontais representadas, pela primeira, segunda e terceira gerações, respectivamente, da curva quadrangular de Koch.

A solução numérica das Eqs. (5.1–5.3), para os campos de velocidade e pressão na estrutura, é obtida pela técnica de discretização por diferenças finitas do volume de controle. Essa técnica consiste na conversão das equações que governam o fenômeno em equações algébricas não-lineares que podem ser resolvidas numericamente [74]. O processo de discretização substitui o problema de encontrar soluções exatas e contínuas por soluções discretas no tempo e no espaço. No presente trabalho, empregamos o software comercial *Fluent* que emprega a técnica de diferenças finitas por volume de controle, a qual consiste nas seguintes etapas:

- divisão do domínio em volumes de controle discretos usando uma malha computacional;
- integração das equações governantes nos volumes de controle para construir equações algébricas não-lineares para as variáveis dependentes discretas, tais como velocidade, pressão, temperatura e escalares conservados;
- linearização das equações discretas e solução do sistema de equações lineares resultante para gerar valores atualizados das variáveis dependentes.

Quando desejamos obter uma aproximação numérica de uma equação diferencial, os pontos nos quais os valores da variável dependente deverão ser determinados precisam ser especificados. A coleção desses pontos forma o que chamamos de grade ou malha. A criação da malha é uma etapa crucial para a obtenção de uma solução numérica de uma equação diferencial parcial. A malha ideal é aquela que promove um erro numérico desprezível no menor tempo de CPU possível e que exige pouco esforço computacional para ser gerada. As malhas podem ser estruturadas (uma malha de estruturas regulares é usada) ou não (sem imposição de nenhum padrão na distribuição dos pontos). Para algumas geometrias complexas, a criação de malhas estruturadas de elementos quadrangulares é difícil. Por isso, malhas não-estruturadas são mais flexíveis quanto à geometria do sistema. Essa flexibilidade permite uma subdivisão das células onde se requer um aumento na precisão. Para malhas estruturadas, a distância entre os pontos é regular. Assim, quando é preciso diminuir essa distância em uma região da malha, tal mudança de espaçamento entre os pontos se estende para todo o domínio, incluindo áreas onde não haveria necessidade de refinamento, o que se constitui num aumento desnecessário no número de nós. Por outro lado, malhas não-estruturadas têm problemas onde um alto grau de anisotropia se faz necessário, como nas camadas-limite. Isso é geralmente superado utilizando-se malhas estruturadas nessas regiões. Em termos computacionais, a ausência de estrutura se traduz em mais dados para armazenar, estruturas de dados mais complicadas e problemas adicionais para os algoritmos numéricos [75].

Como mostra a Fig. 35, utilizamos aqui uma malha quadrangular estruturada para discretizar o duto rugoso. Aproveitando a simetria longitudinal do duto, optamos por restringir o domínio computacional à metade do mesmo para otimizar o processo, reduzindo o número de células de discretização e, assim, economizando tempo de CPU. No caso do duto com curvas fractais de terceira geração, um total de 79200 células produziram resultados satisfatórios quando comparados com os resultados obtidos usando malhas de menor resolução.

Existem dois métodos numéricos diferentes de linearização e resolução das equações discretas: o segregado e o acoplado. Na solução segregada, as equações governantes são resolvidas seqüencialmente, ou seja, segregadas umas das outras. Como as equações são não-lineares (e acopladas), várias iterações precisam ser feitas antes da convergência da solução. Na solução acoplada, por sua vez, as equações governantes para a continuidade, momento e, quando apropriado, energia e transporte de espécies são resolvidas simultaneamente. Equações governantes para outros escalares são resolvidas a seguir e em seqüência usando o esquema de resolução segregada.

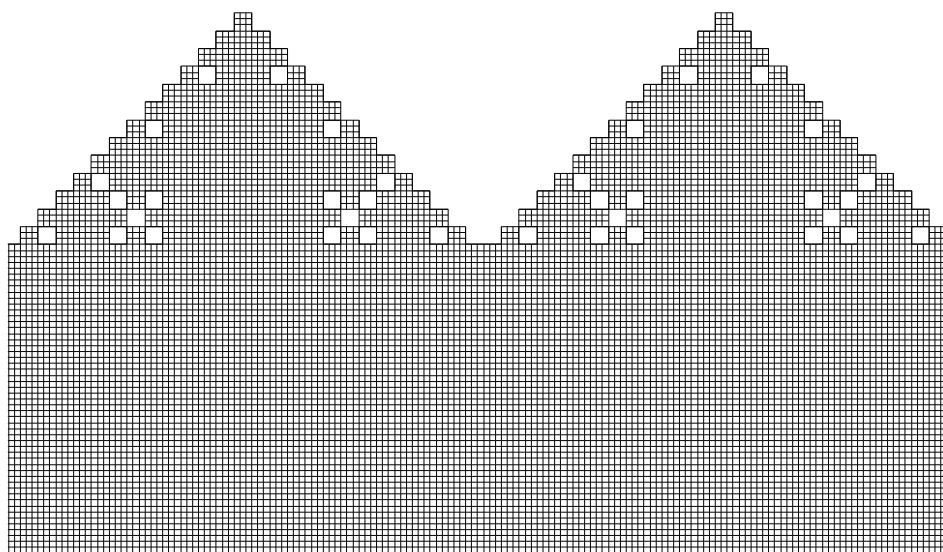


Figura 35 Seção do duto rugoso, englobando duas células fractais de terceira geração. A figura mostra a malha computacional utilizada na discretização das equações envolvidas no fenômeno de transporte de momento e de calor.

Para a resolução das equações discretas utilizamos o método segregado de linearização. A Fig. 36 mostra esquematicamente os passos seguidos pelo método. Cada etapa pode ser avaliada da seguinte forma:

- As propriedades do fluido são atualizadas, baseadas na solução obtida a cada iteração. Na primeira iteração simplesmente são utilizados os valores iniciais das variáveis;
- Cada uma das equações de momento para u e v são resolvidas empregando-se os valores correntes de pressão e fluxos mássicos nas faces do volume de controle, de modo a atualizar o campo de velocidades;
- Visto que as velocidades obtidas podem não satisfazer à equação da continuidade localmente, uma equação de correção para a pressão é derivada da equação de continuidade e das equações de momento linearizadas. Uma vez que essa equação é resolvida, as correções necessárias da pressão, dos campos de velocidade e dos fluxos mássicos nas faces do volume de controle são obtidas a fim de que a equação da continuidade seja satisfeita;
- Quando for o caso, equações para grandezas escalares são resolvidas usando os valores previamente atualizados das demais variáveis;
- Faz-se a checagem da convergência do conjunto de equações.

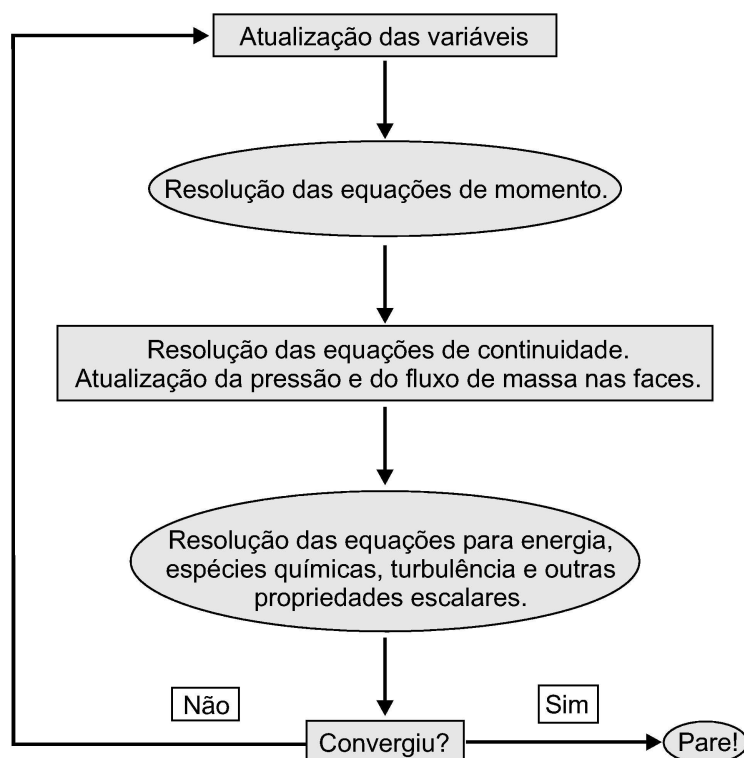


Figura 36 Esquema de resolução do sistema de equações algébricas gerado pelo método segregado de discretização.

Esses passos se repetem até que os critérios de convergência sejam satisfeitos.

Tanto na solução segregada como na acoplada as equações governantes discretas não-lineares são linearizadas produzindo um sistema de equações nas variáveis independentes para cada célula computacional. O sistema linear resultante é então resolvido de modo a gerar um campo de fluxo atualizado como solução. A forma como as equações são linearizadas pode ser implícita ou explícita, conforme esclarecido a seguir:

- implícita - para uma dada variável, o valor desconhecido em cada célula é calculado usando uma relação que inclui os valores conhecidos e desconhecidos das células vizinhas;
- explícita - para uma dada variável, o valor desconhecido em cada célula é computado usando uma relação que inclui apenas os valores conhecidos.

No método de solução segregada, cada equação governante é linearizada implicitamente com respeito à equação dependente daquela variável. Isso resulta em um sistema de equações lineares com uma equação para cada célula.

Por exemplo, a equação de momento na direção x é linearizada produzindo um sistema

de equações em que a velocidade u é desconhecida. A solução simultânea desse sistema de equações resulta em um campo de velocidades u atualizado. Em suma, o método de resolução segregada resolve um campo de uma variável considerando todas as células ao mesmo tempo. Depois resolve o campo de uma outra variável também considerando todas as células ao mesmo tempo e assim por diante. Não há linearização explícita no método segregado.

Como mencionado, o software *Fluent* emprega uma técnica baseada no volume de controle para converter as equações governantes em equações algébricas não-lineares que podem ser resolvidas numericamente. Essa técnica consiste em integrar as equações governantes em cada volume de controle, gerando equações discretas que conservam cada quantidade de interesse. A discretização das equações governantes pode ser ilustrada pela discretização de uma equação de conservação, no estado estacionário, para o transporte de uma quantidade escalar Φ , dada por

$$\oint \rho \Phi \vec{u} \cdot d\vec{A} = \oint \Gamma_{\Phi} \nabla \Phi \cdot d\vec{A} + \int_V S_{\Phi} dV, \quad (5.5)$$

num volume de controle V . Na Eq. (5.5) temos que ρ é a densidade do fluido, \vec{u} é o vetor velocidade, \vec{A} é o vetor área da superfície, Γ_{Φ} é o “coeficiente de difusão” de Φ , $\nabla \Phi$ é o gradiente de Φ e S_{Φ} é uma fonte de Φ por unidade de volume. A Eq. (5.5) é aplicada a cada um dos volumes de controle do domínio computacional. A célula mostrada na Fig. 37 é um exemplo de volume de controle. A discretização em determinada célula resulta numa equação da forma

$$\sum_f^N \rho_f \Phi_f \vec{u}_f \cdot \vec{A}_f = \sum_f^N \Gamma_{\Phi} (\nabla \Phi)_n \cdot \vec{A}_f + S_{\Phi} V, \quad (5.6)$$

onde ρ_f é a densidade do fluido na face f , \vec{u}_f é o vetor velocidade na face f , \vec{A}_f é o vetor área da superfície na face f , N é o número de faces da célula, Φ_f é o valor de Φ na face f , $\rho \Phi \vec{u} \cdot \vec{A}$ é o fluxo mássico que atravessa a face f , A_f é a área de f , $(\nabla \Phi)_n$ é a magnitude do gradiente normal à face f e V é o volume da célula. Se $\Phi = 1$ temos que a equação acima é a equação da continuidade. Se $\Phi = u$ temos a equação do momento na direção x , se $\Phi = T$ a equação de calor, etc.

O software armazena os valores discretos de Φ no centro das células. No entanto, a Eq. (5.6) precisa dos valores Φ_f nas faces. Tais valores são obtidos por interpolação dos valores centrais utilizando um esquema *upwind* ou “a jusante” em relação à direção da velocidade normal u_n . Optamos por um esquema *upwind* de primeira ordem em que as

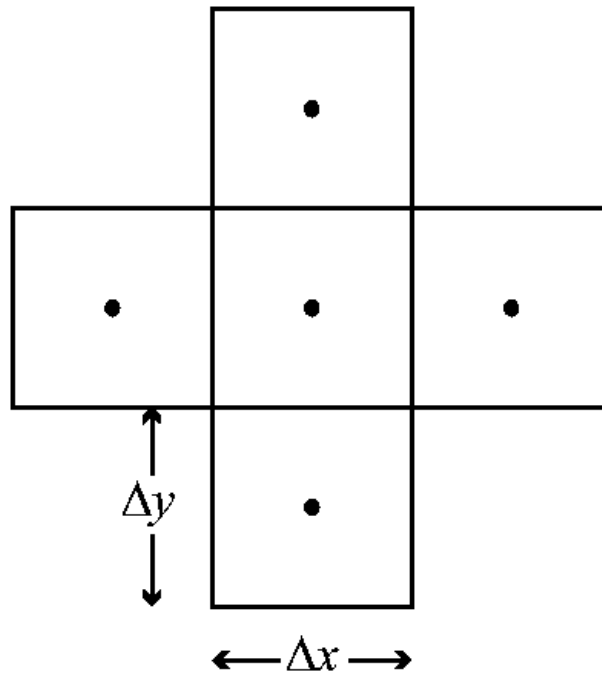


Figura 37 Esquema mostrando volumes de controle quadrangulares e seus centróides, onde os valores discretos das variáveis do sistema são avaliados. Os valores destas variáveis nas faces de cada volume são obtidos por um método de interpolação.

quantidades nas faces das células são determinadas considerando que os valores centrais de qualquer variável representam um valor médio e válido para toda a célula. Assim, quando utilizamos um esquema *upwind* de primeira ordem, atribuímos o valor central a jusante à face f . Podemos também utilizar um esquema *upwind* de segunda ordem, no qual quantidades nas faces das células são calculadas usando um método de maior precisão. Melhor dizendo, os valores nas faces são obtidos mediante uma expansão em série de Taylor com relação ao valor central. Portanto, em um esquema de segunda ordem, o valor da face é calculado pela expressão

$$\Phi_f = \Phi + \nabla\Phi \cdot \Delta\vec{s}, \quad (5.7)$$

onde Φ e $\nabla\Phi$ são os valores central e seu gradiente na célula a jusante e $\Delta\vec{s}$ é o vetor deslocamento a partir do centróide da célula a jusante. Observamos, no nosso caso, que não houve aumento de precisão ao adotarmos o esquema de segunda ordem e, por isso, optamos pelo esquema de primeira ordem, que se mostrou mais rápido.

A equação de transporte discretizada (5.6) contém a variável Φ no centro da célula bem como os valores desconhecidos nas células vizinhas. Tal equação é, em geral, não-linear em relação a essas variáveis. Uma forma linearizada da Eq.(5.6) pode ser escrita

como

$$A_P \Phi = \sum_j A_j \Phi_j + B,$$

onde o subscrito j se refere às células vizinhas, A_P e A_j são os coeficientes linearizados para Φ e Φ_j , e B é o fluxo líquido que atravessa a célula em todas as faces f , dado por

$$B = \sum_f \rho u_f A_f.$$

O número de células vizinhas para cada célula depende da topologia da malha, mas, em geral, é igual ao número de faces da célula.

A forma integral das equações governantes (5.1–5.3) é avaliada para cada volume de controle da malha produzindo-se um conjunto acoplado de equações algébricas [76]. Como descrito anteriormente, as equações de momento e continuidade são resolvidas sequencialmente. Esta última equação, por sua vez, é utilizada como uma equação para a pressão, apesar desta não aparecer na Eq. (5.3) para escoamentos incompressíveis, pois nessas condições a densidade não é diretamente dependente da pressão. O algoritmo SIMPLE é utilizado para introduzir a pressão na equação de continuidade. Esse algoritmo assegura a conservação da massa em todas as células do domínio e ainda calcula o campo de pressões p .

Chamamos de “erro de discretização” o erro introduzido pela resolução das equações discretas quando contrastado com as soluções exatas das equações diferenciais parciais. Em malhas finas, o erro de discretização, considerando um problema linear para simplificar, é proporcional ao erro de truncagem. Uma definição de convergência usada na prática é observar pequenas mudanças em variáveis dependentes importantes durante o curso dos estudos de refinamento da malha e do intervalo de tempo.

Freqüentemente, uma tolerância é especificada e a diferença entre as soluções de sucessivas iterações é calculada para cada ponto da malha. Se a magnitude da diferença é inferior à tolerância especificada, então se diz que o esquema numérico convergiu. Em problemas de valores de contorno puros (independentes do tempo), uma técnica mais confiável para medir a convergência iterativa é fundamentar o critério no erro residual que resta na solução aproximada da equação diferencial. Um vetor residual é computado para cada iteração, isto é, calcula-se o erro na solução da iteração corrente quando comparada à solução exata das equações diferenciais. Para medir o erro residual sobre todo o domínio, uma norma vetorial apropriada é calculada. Esse valor é então comparado com a magnitude do erro residual no início da iteração. O erro na norma pode ser calculado

para qualquer ou todas as equações no sistema de equações diferenciais parciais.

Inicializada a simulação do escoamento, podemos acompanhar a progressão dos cálculos até atingir a convergência. A estabilidade e convergência características do método numérico são de difícil demonstração. Apesar disso, ambas as propriedades foram exaustivamente checadas em nossas simulações computacionais. Esses testes foram realizados por meio de experimentos numéricos antes de utilizar uma dada solução em nossos estudos.

Como já mencionado, o critério de convergência utilizado é definido em termos de “resíduos”, os quais fornecem uma medida do grau em que as equações de conservação estão sendo satisfeitas ao longo do campo de escoamento. Resíduos são calculados somando o desequilíbrio em cada equação para todas as células do domínio. Por exemplo, suponhamos uma célula i , cercada por um conjunto de j células. O resíduo R , para uma quantidade Φ , é definido como

$$R(\Phi) = \frac{\sum_i \left| \sum_j (A_j \Phi_j - A_i \Phi_i + B) \right|}{\sum_i |A_i \Phi_i|}, \quad (5.8)$$

onde o somatório em i compreende todas as células do domínio e os coeficientes A são coeficientes provenientes da diferença finita, que combinam os termos convectivo e viscoso através dos volumes de controle que envolvem a célula i . Os resíduos para cada variável do escoamento (velocidade, pressão, etc.) dão uma medida da magnitude do erro na solução de cada iteração. Em geral, a solução pode ser considerada convergida se os resíduos são da ordem de 10^{-3} . Em todas as simulações que realizamos, a convergência foi considerada como atingida quando os resíduos atingiam valores inferiores a 10^{-5} para as equações de continuidade e de momento nas direções x e y , e valores inferiores a 10^{-8} para as equações de energia.

Como podemos ver na Fig. 38, após a convergência, a simulação do escoamento em um duto da geração 3 mostra um perfil de velocidades parabólico na saída do duto liso. Esse é o perfil na entrada de todos os dutos em todas as gerações simuladas. Ao longo do duto liso esse perfil não se altera e nos dutos rugosos o perfil é pouco afetado, já que as velocidades nas reentrâncias são bem inferiores às velocidades na cavidade central principal do duto. Na Fig. 39 mostramos o perfil de velocidades em duas seções distintas no interior do duto da geração 3. A primeira seção penetra fundo na reentrância enquanto a segunda situa-se num ponto sem rugosidade. O que observamos é que o escoamento é parabólico ao longo de todo o duto. A presença de irregularidades na parede quase não

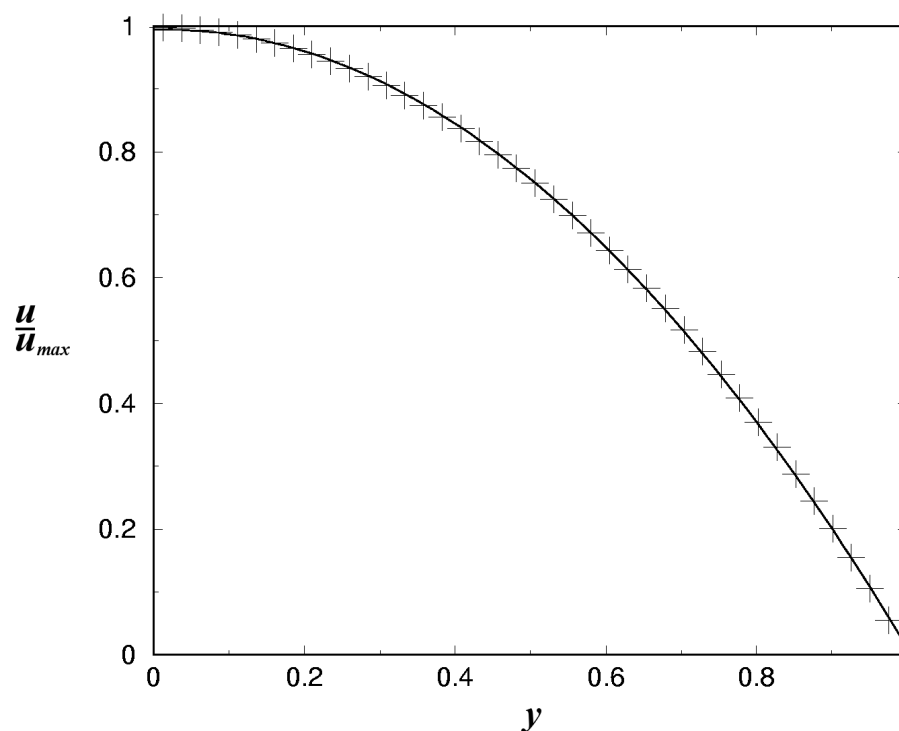


Figura 38 Figura mostrando o perfil de velocidade na saída do duto. Na abscissa temos a distância ao centro do duto e na ordenada a velocidade dividida pela velocidade máxima. A linha sólida mostra um perfil parabólico e o símbolo “+” representa a velocidade em diferentes pontos da saída.

perturba o escoamento, a não ser nas regiões próximas da entrada, como em $y = h$, onde observamos uma velocidade ligeiramente superior na seção maior, pois não há contato com a parede e há uma contribuição para a velocidade devido à interação com os vórtices nas reentrâncias. Embora muito inferiores quando comparadas às velocidades no centro do duto, as velocidades nas reentrâncias tem um valor finito. De fato, conforme mostrado na Fig. 40, uma observação de mais perto desses detalhes rugosos revela uma cascata de vórtices, com intensidades que decrescem em progressão geométrica [77, 78]. Apesar de ter intensidade muito menor do que aquela do escoamento principal, essas estruturas de recirculação estão localizadas mais profundamente no sistema e, por conseguinte, experimentam mais proximamente o relevo da interface fluido-sólido. Mais precisamente, momento viscoso é transmitido lateralmente do escoamento principal e através das sucessivas lâminas de fluido para induzir vórtices no interior da cavidade fractal. Tais vórtices irão então gerar outros de menor tamanho e intensidade. Ao longo da entrada da célula fractal, a magnitude da velocidade do fluido varia bastante, sendo máxima no ponto central da entrada da célula, conforme descrito na Fig. 41.

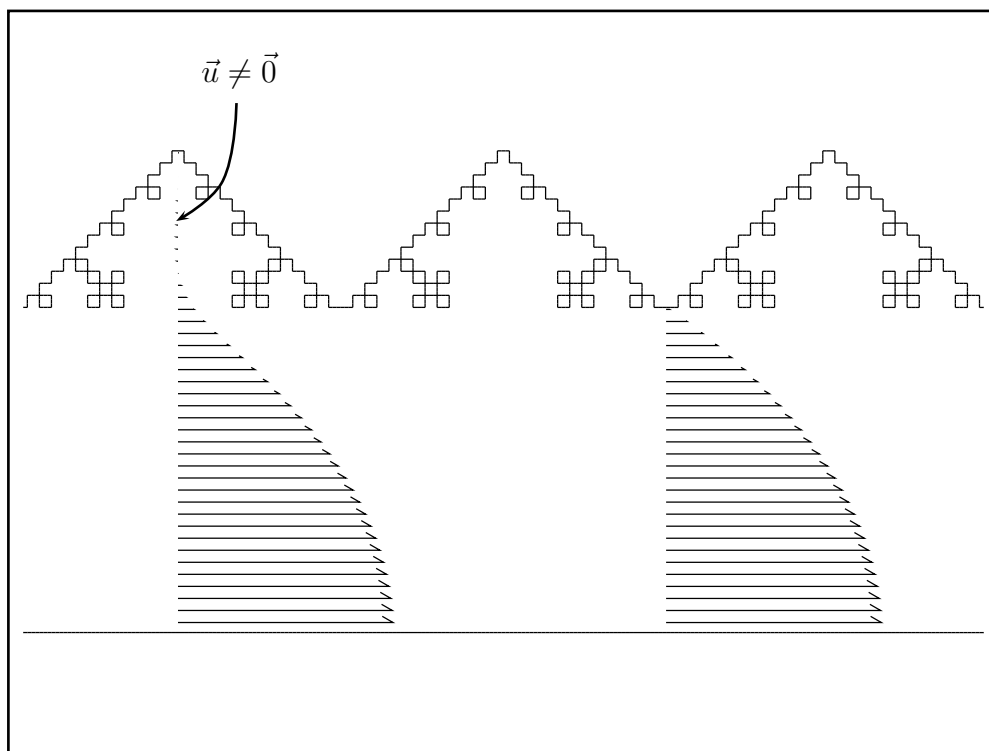


Figura 39 Perfis de velocidade, na direção longitudinal, em duas seções do duto rugoso da geração 3. A primeira seção, à esquerda, penetra na reentrância fractal enquanto a segunda seção parte do centro do duto e chega até uma porção lisa na parede do duto. Os vetores evidenciam que as velocidades no interior da reentrância são inferiores àsquelas no centro do duto.

5.3 Transporte de calor entre placas rugosas

Com os campos de velocidade e pressão para o escoamento já determinados na seção anterior, trataremos agora da determinação numérica do campo de temperaturas. Conforme já mencionado, estamos considerando os campos de velocidade e temperatura independentes, o que, na prática, significa que "congelamos" a solução previamente encontrada para o escoamento e a utilizamos na resolução do campo de temperatura. Para tanto, resolveremos a equação convectivo-difusiva no estado estacionário sem fontes de calor:

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (5.9)$$

onde $\alpha \equiv k/\rho c_p$ é a difusividade térmica, k a condutividade térmica, e c_p o calor específico do fluido. Como condições de contorno, consideramos que o fluido na entrada do duto é submetido a uma temperatura constante T_0 e as interfaces laterais a uma temperatura T_w , igualmente constante. Analisaremos o caso particular em que $T_0 > T_w$, ou seja, o calor é transportado do seio do fluido para as interfaces rugosas nas laterais do duto. A

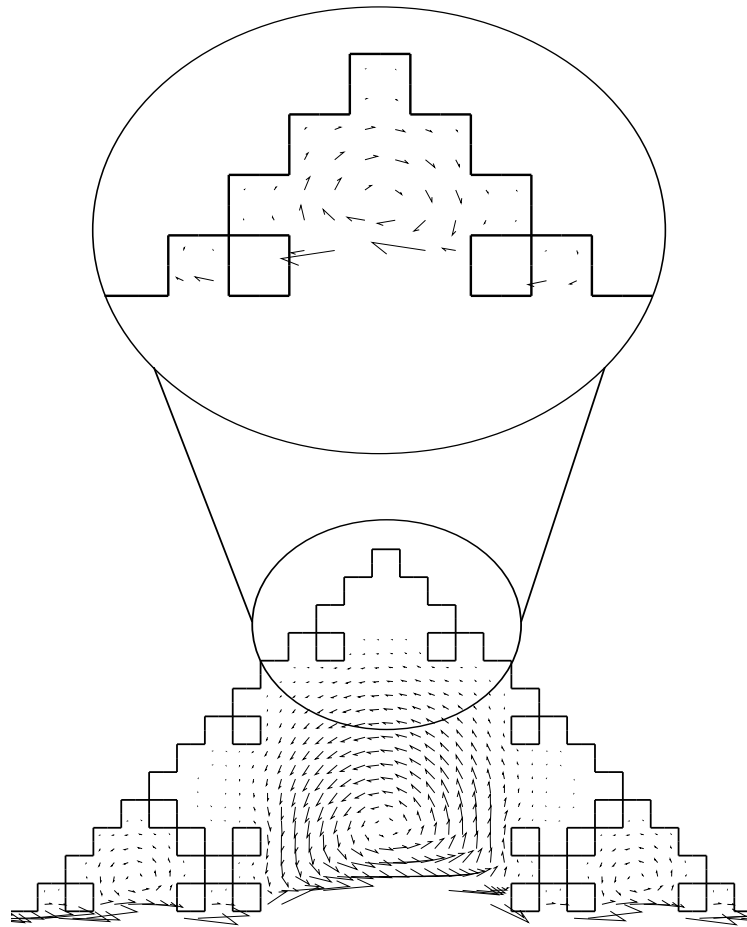


Figura 40 Vórtices formados nas reentrâncias das interfaces dos dutos rugosos. A ampliação mostra a cascata de vórtices com intensidades reduzidas à medida que penetramos na estrutura [77].

competição entre os mecanismos de condução e convecção do transporte de calor pode ser quantificada em termos do *número de Péclet*, definido como

$$Pe \equiv u_m h^2 / \alpha L . \quad (5.10)$$

Utilizando a mesma malha da simulação do escoamento, procederemos à discretização da equação de calor (5.9). Essa equação, aplicada em cada célula do domínio é linearizada pelo método segregado, com os valores discretos interpolados por meio de um esquema *upwind* de primeira ordem, a fim de evitar instabilidades numéricas devido à presença da convecção [76]. Por meio dessas técnicas numéricas, executamos as simulações nos dutos liso e rugosos correspondentes à primeira, segunda e terceira gerações prefractais da curva quadrangular de Koch, já apresentadas na Fig. 34.

Na Fig. 42 mostramos o campo escalar de temperatura de um duto rugoso, da terceira geração, em cinco condições difusivo-convectivas distintas. Para valores baixos de

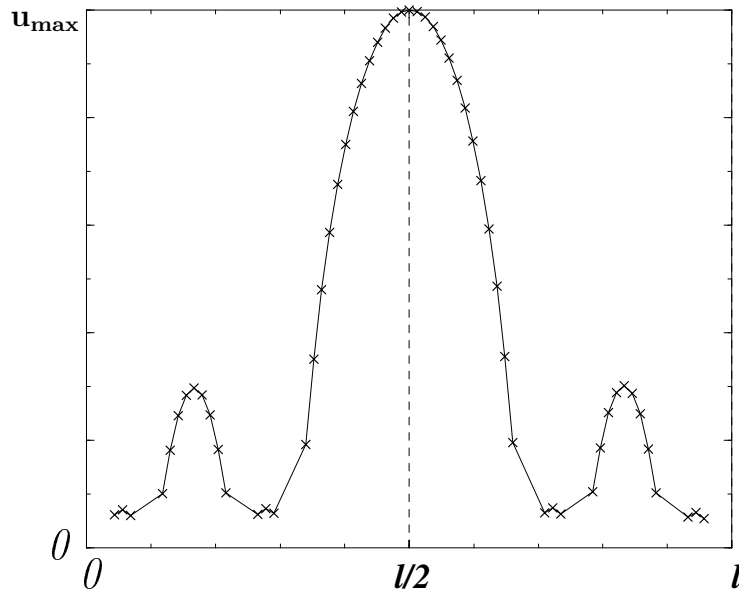


Figura 41 Perfil de velocidade, em $y=h$, ao longo da entrada de comprimento l de uma das células fractais da parede do duto de geração 3.

Pe (Fig. 42a), a condução é o mecanismo dominante, ficando o transporte de calor praticamente limitado à região de entrada do duto. Todavia, com o aumento do valor de Pe (Figs. 42b-d), a contribuição do termo convectivo ao transporte de calor proveniente do centro do duto passa a tornar-se relevante. Conforme mostrado na Fig. 42c, embora a temperatura da entrada possa alcançar a saída para $Pe \approx 200$, a temperatura nas reentrâncias das interfaces rugosas permanece virtualmente inalterada pela convecção. Apenas para valores muito altos de Pe , quando os vórtices no interior dessas irregularidades passam a efetivamente transportar calor, as altas temperaturas conseguem penetrar mais profundamente nas cavidades do sistema (Fig. 42e).

O papel das irregularidades das interfaces no transporte de calor pode ser quantificado em termos do fluxo de calor normalizado

$$\phi \equiv q_w/q_0, \quad (5.11)$$

onde q_w é o fluxo de calor total que atravessa a interface, procedente do seio do fluido,

$$q_w = -k \int_{sup} \frac{\partial T}{\partial n} ds. \quad (5.12)$$

A temperatura de referência q_0 corresponde ao fluxo de calor que atravessa uma interface lisa, de tamanho L e temperatura T_w , num sistema onde o calor é transportado por condução, por meio de um fluido estagnante, de uma linha disposta paralelamente à

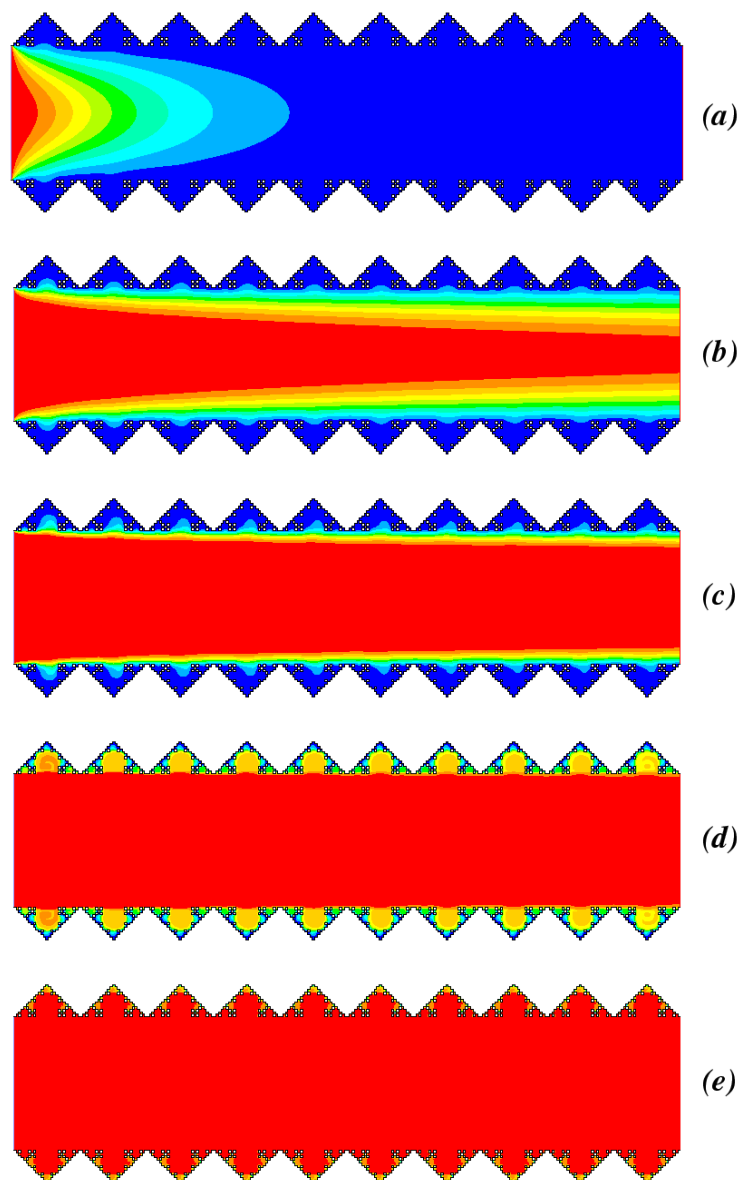


Figura 42 Campos de temperatura para diferentes valores do número de Péclet: (a) $Pe = 0.25$, (b) $Pe = 10$, (c) $Pe = 200$, (d) $Pe = 10^5$, e (e) $Pe = 10^7$. O valor da temperatura decresce do vermelho para o azul.

interface de troca e mantida a uma temperatura constante T_0 ,

$$q_0 = k \frac{T_0 - T_w}{h} L . \quad (5.13)$$

A dependência do fluxo ϕ com o número de Péclet, Pe , é mostrada na Fig. 43 para as

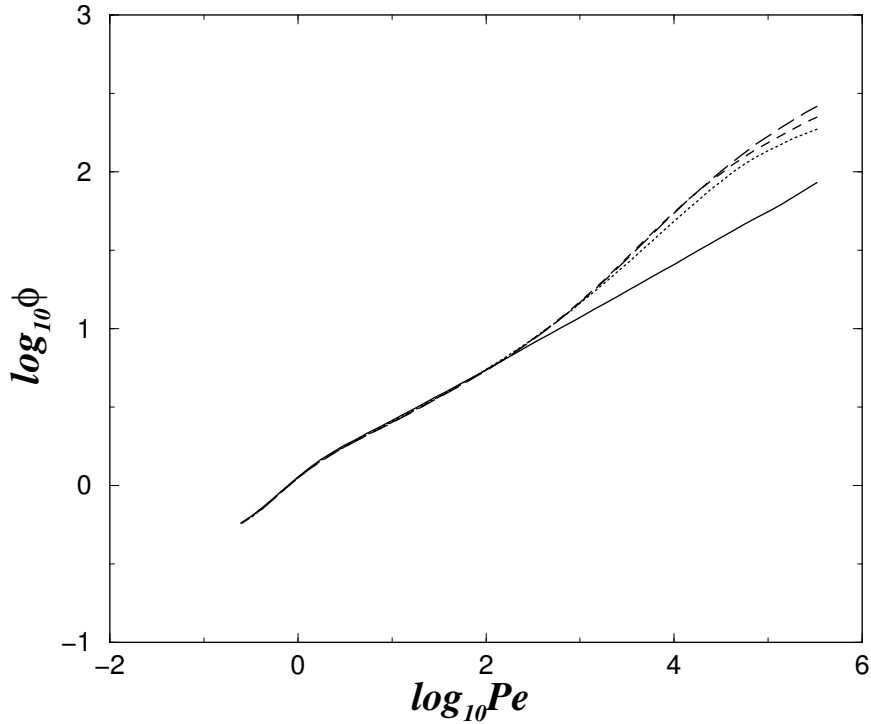


Figura 43 Gráfico em escala logarítmica do fluxo de calor ϕ em função do Pe , para as diferentes gerações fractais. A linha sólida corresponde ao fluxo no duto liso enquanto as linhas tracejadas descrevem o fluxo das gerações 1, 2 e 3, respectivamente de baixo para cima. Todas as curvas colapsam para valores baixos e intermediários de Pe e, a partir de um certo *crossover*, o fluxo de calor passa a depender da rugosidade do duto.

três gerações prefractais da parede do duto. Para efeito de comparação, o comportamento do duto liso, de tamanho L e submetido às mesmas condições de contorno, também é mostrado. Nesse caso mais simples, o sistema apresenta um forte aumento do fluxo com Pe , até o ponto ($Pe \approx 10$) no qual o seguinte regime em lei de potência persiste por mais de cinco ordens de magnitude:

$$\phi \sim Pe^{1/3} . \quad (5.14)$$

Esse comportamento já foi observado em estudos teóricos anteriores. De fato, foi demonstrado que a solução analítica do problema clássico de Graetz, no qual o mecanismo de condução axial é desprezado, converge assintoticamente para o comportamento em lei de potência acima [67]. Alternativamente, conforme demonstrado na referência [79], esse regime em lei de potência para o transporte de calor, que sabemos ser válido para valores

moderados e altos de Péclet, pode ser obtido por meio de um balanço global de calor do sistema, combinado a um simples argumento de escala.

Surpreendentemente, os resultados da Fig. 43 mostram que dutos de diferentes rugosidades exibem o mesmo comportamento para valores baixos e intermediário do número de Péclet ($Pe < 200$). Além disso, esses dutos têm performance semelhante ao do duto liso nesse mesmo intervalo de valores de Pe . Em tais condições, ou a condução de calor predomina sobre a convecção ou, no mínimo, representa uma contribuição relevante ao fluxo de calor total através das paredes do duto.

Para valores de Péclet no intervalo $10 < Pe < 200$, cada célula prefractal da interface, juntamente com o fluido em suas vizinhanças, pode ser considerada, aproximadamente, como uma célula puramente difusiva, com seus elementos de parede a uma temperatura constante T_w , e limitada por uma linha, no seio do fluido, com temperatura T_0 . Considerando o estado estacionário, o sistema pode ser tratado como uma célula bidimensional, submetida a condições de contorno de Dirichlet, onde o transporte de calor puramente Laplaciano acontece. É exatamente nessas condições, conforme já estudamos no capítulo anterior, que o teorema de Makarov [46] é válido. Vale recordar que, aplicado ao nosso sistema físico, o significado prático desse teorema é que, independentemente da morfologia da interface, o comprimento da região que recebe a maior parte do fluxo de calor é da ordem do tamanho L do sistema, e não do seu perímetro L_p . Isso explica porque na Fig. 43 o fluxo de calor através da interface é praticamente insensível às diferentes geometrias irregulares, para valores baixos e moderados de Pe . Corroborando esse raciocínio, apresentamos na Fig. 44 a distribuição de temperatura de uma das células prefractais que compõe o duto, para $Pe = 195$. Comparada com a distribuição de temperatura de uma célula idêntica, mas submetida a um regime de transporte de calor puramente difusivo, mostrada na Fig. 45, podemos notar uma diferença apenas no que diz respeito a uma ligeira assimetria vertical, presente na Fig. 44, a qual é causada pelo escoamento do fluido ao longo da direção longitudinal do duto.

Para $Pe > 200$, a predominância da convecção em relação à difusão estende-se à região das reentrâncias das células prefractais. O valor desse *crossover* é resultado do fato das magnitudes dos vetores velocidades, que constituem os maiores vórtices presentes nas reentrâncias, serem aproximadamente duas ordens de magnitude menores do que a velocidade média do escoamento u_m . Para valores altos de Pe , o calor pode ser transportado por convecção por meio dessas zonas de recirculação do fluido até os elementos de parede menos acessíveis da interface. Em tais circunstâncias, o teorema de Makarov deixa de

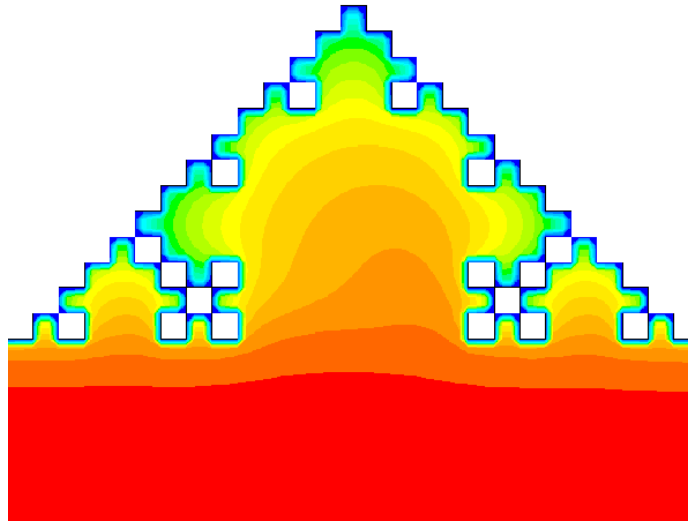


Figura 44 Célula fractal do duto da geração 3, com $Pe = 195$. A figura mostra um campo de temperaturas Laplaciano, em escala logarítmica, semelhante ao observado na Fig. 45, apresentando, porém, uma assimetria vertical decorrente do escoamento de fluido (da esquerda para a direita).

ser válido e o fluxo ϕ através das paredes do duto passa a ser dependente dos detalhes geométricos da interface. De acordo com a Fig. 43, quanto mais alta for a geração do prefractal que constitui a interface, maior será o fluxo de calor total, desde que estejamos num intervalo de altos valores de Péclet.

A análise baseada no fluxo total ϕ é consistente com outra, mais detalhada e que emprega a definição de comprimento ativo, L_a . Conforme já visto no capítulo anterior, o comprimento ativo pode ser interpretado como uma medida da heterogeneidade do fluxo, podendo assumir qualquer valor no intervalo $1 \leq L_a \leq L_p$, onde $L_a = 1$ refere-se a uma distribuição completamente "localizada", na qual o fluxo total atravessa um único elemento de parede, e $L_a = L_p$, por outro lado, corresponde a uma distribuição perfeitamente uniforme, na qual o fluxo se distribui igualmente por todos os elementos de parede. O comprimento ativo é portanto uma forma de quantificar a interação entre a fenomenologia Laplaciana e a geometria complexa da interface absorvente numa escala local. Como esperado, os resultados apresentados na Fig. 46 indicam que L_a , em geral, aumenta com Pe . Porém, é importante ressaltar que as atividades das interfaces lisa e rugosas se comportam aproximadamente da mesma forma, para baixos valores de Pe . Tal comportamento é igualmente consistente com o teorema de Makarov em condições nas quais o mecanismo de condução controla o transporte de calor no interior das reentrâncias prefractais.

Para valores altos do número de Péclet, L_a torna-se extremamente sensível aos de-

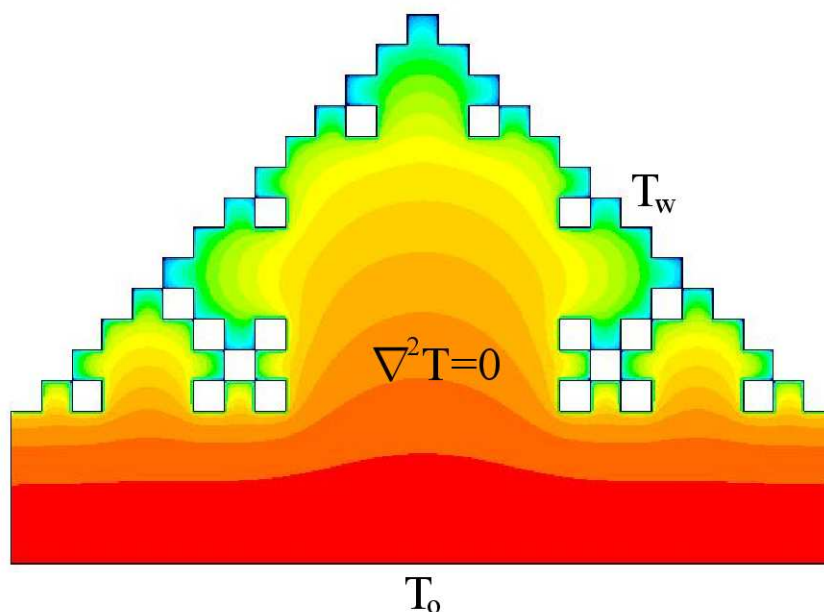


Figura 45 Resultado da simulação, exibindo a distribuição de temperatura, em escala logarítmica, numa célula prefractal da terceira geração. As condições de contorno para os elementos de parede da interface são do tipo Dirichlet ($T = T_w$) e o calor se propaga por difusão, proveniente de uma linha fonte horizontal mantida a uma temperatura constante T_0 .

talhes geométricos da interface. Por causa das contribuições relevantes da convecção ao transporte de calor em escalas menores, a distribuição do fluxo nas células da interface torna-se mais uniforme. Quanto mais alta a geração prefractal usada na criação da geometria rugosa, mais alto também será o número de elementos de parede disponíveis para a troca de calor. Como consequência, podemos observar um aumento substancial no comprimento ativo para um determinado valor de Pe .

5.4 Conclusões

O desenvolvimento de uma abordagem coerente ao projeto de dispositivos de transporte de calor e massa envolvendo novos conceitos de matemática e física continuam a representar um importante desafio nas áreas de pesquisa e tecnologia. No presente trabalho, estudamos os efeitos da geometria irregular da parede condutora de um duto no transporte de calor. Verificamos que para valores baixos do número de Péclet, quando o mecanismo de condução de calor é dominante, o fluxo total de calor através de uma interface prefractal, submetida a condições de contorno de Dirichlet, tem pouca sensibilidade a detalhes e irregularidades da zona de absorção de calor. Nessas mesmas condições, o comprimento da zona ativa computado para um duto liso é muito próximo do obtido para um

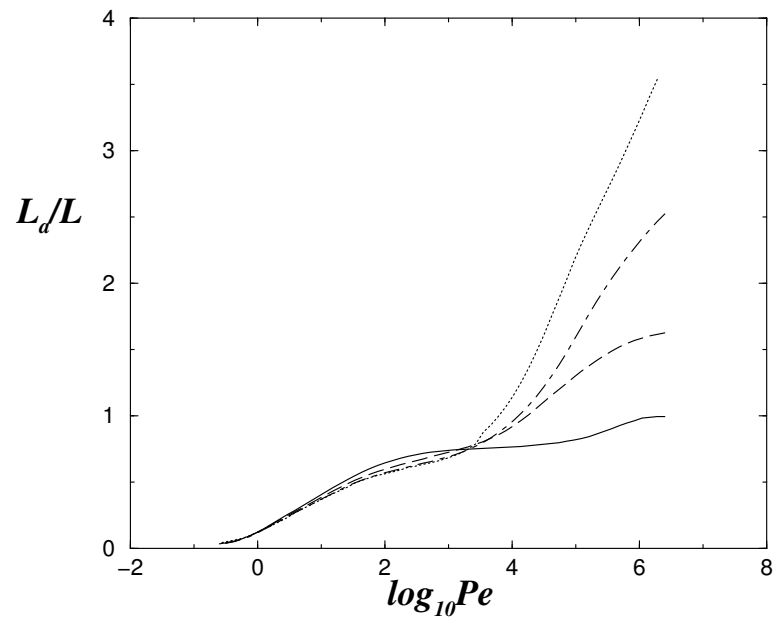


Figura 46 Gráfico logarítmico da variação do comprimento da zona ativa, L_a , com o número de Péclet, Pe . A linha sólida corresponde ao caso de um canal liso, enquanto a tracejada, a pontilhada e a traço-ponto representam o comportamento da primeira, segunda e terceira gerações prefractais, respectivamente.

sistema irregular. Assim, esse comportamento é interpretado por meio de um fenômeno de *screening* que privilegia a atividade absorvente dos sítios da interface geometricamente expostos. Além disso, essa "localização" do fluxo de calor pode ser formalmente explicada com o uso do teorema de Makarov para o transporte Laplaciano em geometrias irregulares bidimensionais.

No entanto, a situação é completamente diferente para valores altos do número de Péclet. De acordo com nossa simulação, tanto o fluxo de calor quanto o comprimento ativo começam a depender apreciavelmente dos detalhes morfológicos da interface. Nessas circunstâncias, à medida que o número de Pe aumenta, o fluxo total de calor que sai do sistema aumenta e a distribuição dos fluxos nos elementos de parede se torna gradualmente menos "localizada" (L_a aumenta). Tal transição reflete o início dos efeitos convectivos sobre o transporte de calor na proximidade da interface irregular. Uma análise mais detalhada do sistema indica que as mudanças significativas observadas em L_a , acima do ponto de transição, são induzidas pela presença de zonas de recirculação (vórtices) nas reentrâncias fractais. Para baixos valores de Pe , esses mesmos vórtices, que envolvem velocidades bem inferiores às encontradas na região central do duto, têm contribuição desprezível ao transporte de calor.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, realizamos uma série de investigações acerca do transporte através de meios irregulares, com o objetivo de obter uma melhor compreensão do efeito da geometria desses meios sobre a sua atividade.

Inicialmente, foi estudado o comportamento reativo-difusivo de redes porosas bidimensionais no ponto crítico de percolação. Nossos resultados indicaram a existência de três regimes distintos de reatividade, determinados pelo parâmetro adimensional $\xi \equiv D/(Kl^2)$. Primeiramente, quando o transporte difusivo é fortemente limitado pela reação química ($D \ll K$), recuperamos o comportamento de escala clássico para o fluxo de reagente que penetra a rede, $\Phi \sim L\xi^{1/2}$. A seguir, em valores intermediários do parâmetro ξ , quando o processo passa a ser influenciado pela morfologia fractal do agregado de percolação, foi observado um regime anômalo, $\Phi \sim L^{\alpha/2}\xi^\beta$, com um expoente $\beta \approx 0.34$. Por último, na ausência de limitações difusionais ($D \gg K$), observamos que o fluxo de reagente atinge um limite de saturação Φ_{sat} . Esse fluxo escala com o tamanho do sistema na forma, $\Phi_{\text{sat}} \sim L^\alpha$, com um expoente $\alpha \approx 1.89$ correspondendo à dimensão fractal do agregado incipiente de percolação. Então, mostramos que a variação do fluxo Φ , calculado para diferentes tamanhos de rede, pode ser descrito de forma adequada, nos segundo e terceiro regimes, em termos da relação de escala $\Phi \sim L^\alpha f(\xi/L^z)$, onde o expoente de *crossover* $z \approx 2.69$ mostrou-se consistente com a lei de escala predita $\alpha = 2\beta z$.

Em seguida, investigamos o transporte Laplaciano através de uma superfície irregular que foi gradualmente passivada. Esse fenômeno é de grande interesse prático, pois em problemas tais como a desativação de um catalisador ou *fouling* na transferência de calor, uma superfície irregular em um sistema Laplaciano é progressivamente passivada. Simulamos uma situação limitada pela difusão, na qual uma interface que, em decorrência do *screening* Laplaciano, trabalha não-uniformemente, foi passivada também de forma desigual. De acordo com nossos resultados, o comprimento das sucessivas zonas ativas permanece aproximadamente constante para uma interface prefractal. O conceito de zona ativa no transporte Laplaciano pôde, então, ser estendido para elucidar esse comporta-

mento auto-limitante do processo de passivação. Subseqüentemente, propusemos uma conjectura segundo a qual, em $D = 2$, a dimensão de informação da medida harmônica de um fractal suportando um "subfractal passivado ou refletor" é igual a 1, o que representa uma extensão do teorema de Makarov.

Por fim, tratamos do transporte bidimensional de calor em um escoamento viscoso entre duas interfaces rugosas paralelas, com uma determinada geometria fractal. As equações do escoamento e do transporte de calor foram resolvidas por intermédio de simulações numéricas em diferentes condições difusivo-convectivas. Quando comparados ao comportamento de um tubo de paredes lisas, os resultados para um tubo rugoso, em condições nas quais os valores do número de Péclet são baixos ou moderados, indicam que o efeito da rugosidade é praticamente desprezível na eficiência do sistema de transporte de calor. Esse resultado foi, então, interpretado em termos do teorema de Makarov, empregando a noção de zona ativa no transporte Laplaciano. Por outro lado, para valores suficientemente altos do número de Péclet, nos quais a convecção se torna o mecanismo dominante de transporte de calor, verificamos que o efeito da rugosidade das interfaces foi, em geral, o de aumentar tanto o fluxo de calor através dessas interfaces como o comprimento ativo, em comparação com um tubo de paredes lisas. De acordo com nossas simulações, esse comportamento está associado às zonas de recirculação que se formam nas reentrâncias da geometria fractal das interfaces.

Futuramente, pretendemos ampliar a abordagem empregada aqui para simular efeitos de geometrias diferentes na eficiência de transporte de diversos sistemas, bem como outros tipos de mecanismos de "absorção" (por exemplo, transferência de calor finita nas paredes) limitados pelo transporte difusivo. Acreditamos ainda que essas técnicas de simulação e modelagem podem ser utilizadas para a descrição de vários sistemas físico-químicos relacionados ao transporte de massa, calor e quantidade de movimento. Assim, a metodologia aqui desenvolvida pode ser aplicada visando a caracterização e o *design* de dispositivos de comprovada utilidade industrial como catalisadores em geral, aletas para a troca térmica e membranas, dentre outros.

Referências

- [1] M. Sahimi, *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock* (VCH, Boston, 1995).
- [2] J. Bear, *Dynamics of Fluids in Porous Materials* (Elsevier, New York, 1972).
- [3] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [4] R. Aris, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [5] S. Havlin and D. Ben-Avraham, *Adv. Phys.* **36**, 695 (1987).
- [6] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, Philadelphia, 1994).
- [7] J. S. Andrade Jr., D. Street, Y. Shibusa, S. Havlin, and H. E. Stanley, *Phys Rev. E* **55**, 772 (1997).
- [8] C. McGreavy, J. S. Andrade Jr. and K. Rajagopal, *Chem. Eng. Sci.* **47**, 2751 (1992).
- [9] M. Giona, *Chem. Eng. Sci.* **47**, 1503 (1992).
- [10] F. Keil, *Modelling of phenomena within catalyst particles*, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 1543-1567 (1996).
- [11] P. Mougín, M. Pons, and J. Villerraux, *Reaction and Diffusion at an artificial fractal interface: evidence for a new diffusional regime*, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 2293-2302 (1996).
- [12] C. Gavrilov and M. Sheintuch, *AIChE J.* **43**, 1691 (1997).
- [13] P. Meakin, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 428 (1986).
- [14] M.-O. Coppens, *Catalysis Today* **53**, 225 (1999).
- [15] M.-O. Coppens and G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.* **50**, 1013 (1995).
- [16] M.-O. Coppens and G. F. Froment, *Chem. Eng. Sci.* **50**, 1027 (1995).
- [17] S. B. Santra and B. Sapoval, *Phys Rev. E* **57**, 6888 (1998).
- [18] D. Avnir (Ed.) (1989) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers* (Wiley, Chichester, 1989).
- [19] B. Sapoval, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3314 (1994).

- [20] P. Pfeifer, B. Sapoval. Optimization of diffusive transport to irregular surfaces with low sticking probability. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **366**, 271-276 (1995).
- [21] J. Feder, *Fractals* (Plenum Press, 1988).
- [22] B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature* (W. H. Freeman and Company, 1982).
- [23] H. E. Stanley, *J. Phys. A* **10**, L211 (1977).
- [24] S. R. Broadbent and J.M. Hammersley, *Percolation Processes I. Crystals and Mazes*, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **53**, 629-641, (1957).
- [25] P. Grassberger, *Physica A* **262**, 251 (1999).
- [26] P.G. de Gennes, *La recherche* **7**, 919 (1976)
- [27] P.G. de Gennes, *J. Phys. Lett, Paris* **37**, L-1 (1976)
- [28] Y. Gefen, A. Aharony, and S. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 77 (1983)
- [29] T. Nakayama and K. Yakubo, *Fractal Concepts in Condensed Matter Physics* (Springer, 2003).
- [30] G. F. Froment and K. B. Bischoff *Chemical reactor analysis and design* (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- [31] J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous chemistry* (VCH, Weinheim, 1997).
- [32] S. Havlin and A. Bunde, "Percolation II: Transport in Percolation Clusters" in *Fractals and Disordered Systems, Second Edition* edited by A. Bunde and S. Havlin (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [33] R. Gutfraind and M. Sheintuch, *J. Chem. Phys.* **95**, 6100 (1991).
- [34] P. N. Sharrat and R. Mann, *Chem. Eng. Sci.* **42**, 1565 (1987).
- [35] M. Sahimi, *Chem. Eng. Sci.* **43**, 2981 (1988).
- [36] N. Wakao, H. Kimura, and M. Shibata, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2**, 51 (1969).
- [37] R. Toei, M. Okazaki, K. Nakanishi, Y. Kondo, M. Hayashi, and Y. Shiozaki, *J. Chem. Eng. Jpn.* **6**, 50 (1973).
- [38] S. H Park and Y. G. Kim, *Chem. Eng. Sci.* **39**, 533 (1984).
- [39] A.-L. Barabási and H. E. Stanley, *Fractals Concepts in Surface Growth* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [40] F. Family and T. Vicsek, *J. Phys. A* **18**, L75 (1985).
- [41] G. F. Froment, *Applied Catalysis A* **212**, 117-128 (2001)
- [42] J.W. Beekman, G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **18**, 245-256 (1979).

- [43] W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, and S. A. Butter, *J. Catal.* **67**, 159 (1981).
- [44] J. Wei, *J. Catal.* **76**, 433 (1982)
- [45] C. McGreavy, J. S. Andrade Jr., and K. Rajagopal, *J. Catal.* **131**, 319 (1991).
- [46] N. G. Makarov. On the distortion of boundary sets under conformal mapping. *Proceedings of the London Mathematical Society*, **51**, 369 - 384 (1985).
- [47] D. S. Grebenkov, Ph.D. thesis, Ecole Polytechnique, France (2004).
- [48] D. S. Grebenkov, A. A. Lebedev, M. Filoche, and B. Sapoval, *Phys. Rev. E* **71**, 056121 (2005).
- [49] S. T. Sie, *Appl. Catal. A* **212**, 129 (2001).
- [50] J. W. Beeckman and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **21**, 243 (1982).
- [51] M. Sahimi, M. and T. T. Tsotsis, *J. Catal.* **96**, 552 (1985).
- [52] S. Arbabi, S. and M. Sahimi, *Chem. Eng. Sci.* **46**, 1739 (1991).
- [53] S. Arbabi and M. Sahimi, *Chem. Eng. Sci.* **46**, 1749 (1991).
- [54] M. Filoche, J. S. Andrade Jr., and B. Sapoval, *AIChE Journal* **51**, 998 (2005)
- [55] J. S. Andrade Jr., H. F. da Silva, M. Baquil, and B. Sapoval, *Phys Rev. E* **68**, 041608 (2003).
- [56] P. Jones, T. Wolff, *Acta Math.* **161**, 131 (1988).
- [57] B. Sapoval, M. Filoche, K. Karamanos, and R. Brizzi, *Eur. Phys. J. B* **9**, 739-753 (1999).
- [58] S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow* (Hemisphere, Washington DC, 1980); We use the FLUENT fluid dynamics analysis package (FLUENT Inc.) in this study.
- [59] V. S. Arpaci. *Conduction heat transfer*. Addison-Wesley, Reading, Mass. (1966).
- [60] F. P. Incropera and D. P. DeWitt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- [61] B. Sapoval. *Transport across Irregular Interfaces: Fractal Electrodes, Membranes and Catalysts in Fractals and disordered systems* (Edited by A. Bunde and S. Havlin), pp. 232-261. Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [62] L. Graetz. Über die Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten. *Ann. Phys. Chem.*, **25**, 337-357 (1885).
- [63] R. F. Barron, X. Wang, T. A. Ameel, R. Warrington. The Graetz problem extended to slip-flow. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **40** 1817-1823 (1997).

- [64] S. C. R. Dennis, G. Poots. A solution of the heat transfer equation for laminar flow between parallel plates. *Q. Appl. Math.*, **14**, 231-236 (1956).
- [65] R. M. L. Coelho, A. S. Telles. Extended Graetz problem accompanied by Dufour and Soret effects. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **45**, 3101-3110 (2002).
- [66] A. S. Telles, E. M. Queiroz, G. Elmor. Solutions of the extended Graetz problem. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **44**, 471-483 (2001).
- [67] J. R. Sellars, M. Tribus, J. S. Klein. Heat transfer to laminar flow in a Round Tube or Flat Conduit - The Graetz problem extended. *Transactions of the ASME*, **78** 441-448 (1956).
- [68] G. M. Brown. Heat or mass transfer in a fluid in laminar flow in a circular or flat conduit. *A.I.Ch.E. Journal*, **6** nr. 2, 179-183 (1960).
- [69] M.D. Mikhailov, R.M. Cotta. Eigenvalues for the Graetz problem in slip-flow. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Volume **24**, Issue 3, 449-451 (1997).
- [70] P. R. Johnston. A Solution Method for the Graetz Problem for Non-Newtonian Fluids with Dirichlet and Neumann Boundary Conditions. *Math. Comput. Modelling* Vol. **19**, No. 2, pp. 1-19 (1994).
- [71] E. Papoutsakis, D. Ramkrishna. Conjugated Graetz problems I : General formalism and a class of solid-fluid problems. *Chemical Engineering Science*, Volume **36**, Issue 8, 1381-1391 (1981).
- [72] J. Lahjomri , K. Zniber, A. Oubarra, A. Alemany. Heat transfer by laminar Hartmann flow in thermal entrance region with uniform wall heat flux: the Graetz problem extended. *Energy Conversion and Management.*, **44**, 11-34 (2003).
- [73] B. Sapoval, J. S. Andrade Jr., M. Filoche, *Chemical Engineering Science*, Volume **56**, 5011-5023 (2001).
- [74] *Fluent 6 User's Guide*. vol. 5, chap. 22.
- [75] K. J. Badcock, B. E. Richards, M. A. Woodgate. Elements of computational fluid dynamics on block structured grids using implicit solvers. *Progress in Aerospace Sciences*, Volume **36**, Issues 5-6, 351-392 (2000).
- [76] S. V. Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemisphere, Washington DC, (1980).
- [77] H. K. Moffat, *J. Fluid. Mech.* **18**, 1 (1964).
- [78] G. Leneweit and D. Auerbach, *J. Fluid Mech.* **387**, 129 (1999).
- [79] J. S. Andrade Jr., E. A. A. Henrique, M. P. Almeida, M. H. A. S. Costa, *Phys. A* **339**, 296-310 (2004).

7 APÊNDICE

Trabalhos Realizados