



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Ciência e Tecnologia

Faculdade de Engenharia

Rogério Pazetto Saldanha da Gama


**A SEGUNDA LEI DE FICK COM COEFICIENTE DE DIFUSÃO  
DEPENDENTE DA CONCENTRAÇÃO**

Rio de Janeiro

2022

Rogério Pazetto Saldanha da Gama

**A Segunda Lei de Fick com Coeficiente de Difusão Dependente da Concentração**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fenômenos de Transporte.

Orientador: Prof. Dr. José Julio Pedrosa Filho

Coorientadora: Prof. Dr. Maria Laura Martins Costa

Rio de Janeiro

2022

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

G184 Gama, Rogério Pazetto Saldanha da.  
A segunda lei de Fick com coeficiente de difusão dependente da concentração / Rogério Pazetto Saldanha da Gama. – 2022.  
80f.

Orientador: José Julio Pedrosa Filho.  
Coorientadora: Maria Laura Martins Costa.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Massa - Transferência - Teses. 3. Termodinâmica - Teses. 4. Difusão - Teses. I. Pedrosa Filho, José Julio. II. Costa, Maria Laura Martins. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 66.02/.04-045.52

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

Rio de Janeiro, 13 de Janeiro de 2022

Data

Rogério Pazetto Saldanha da Gama

## A Segunda Lei de Fick com Coeficiente de Difusão Dependente da Concentração

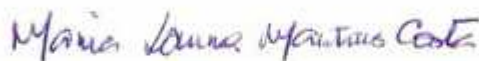
Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Fenômenos de Transporte.

Aprovada em 13 de janeiro de 2022.

Banca Examinadora:



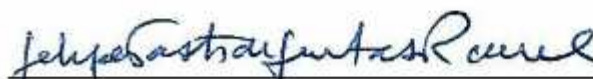
Prof. Dr. José Julio Pedrosa Filho (Orientador)  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Maria Laura Martins Costa (Co-Orientadora)  
Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Carlos Antônio de Moura  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Prof. Dr. Felipe Bastos de Freitas Rachid  
Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro

2022

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro, pela acolhida e estrutura. Em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, seus funcionários e professores e demais alunos.

Aos meus orientadores, Professor José Julio Pedrosa Filho e Professora Maria Laura Martins Costa.

À minha família, pelo apoio constante.

## **DEDICATÓRIA**

À minha família, e em particular ao meu “irmão peludo” Ludwig (da raça shih-tzu).

Omnia in vita duo saltem latera habet.

*Autor desconhecido*

## RESUMO

GAMA, Rogério Pazetto Saldanha da. *A segunda lei de Fick com coeficiente de difusão dependente da concentração*. 2022. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

O foco principal deste trabalho é a segunda lei de Fick em um contexto em que o coeficiente de difusão pode depender da concentração, dando origem a um problema não linear. É empregada a transformação de Kirchhoff a fim de simplificar a estrutura matemática da segunda lei de Fick, dando origem a uma descrição mais conveniente. A fim de fornecer um protocolo geral, o coeficiente de difusão será assumido como uma função constante por partes da concentração. Fórmulas exatas são apresentadas para a transformada de Kirchhoff e sua inversa, de forma que não haja limite de precisão. Alguns exemplos numéricos são apresentados com o auxílio de um procedimento semi-implícito associado a uma aproximação de diferenças finitas.

Palavras-chave: Transferência de Massa. Transformada de Kirchhoff. Esquema Semi-Implícito.



## ABSTRACT

GAMA, Rogério Pazetto Saldanha da. *Fick's second law with concentration-dependent diffusion coefficient*. 2022. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

In this work it is considered Fick's second law in a context in which the diffusion coefficient may depend on the concentration, giving rise to a nonlinear problem. It employs the Kirchhoff transformation in order to simplify the mathematical structure of Fick's second law, giving rise to a more convenient description. In order to provide a general protocol, the diffusion coefficient will be assumed as a piecewise constant function of the concentration. Exact formulas are presented for both the Kirchhoff transformation and its inverse, in such a way that there is no limit to accuracy. Some numerical examples are presented with the aid of a semi-implicit procedure associated with a finite difference approximation.

Keywords: Mass Transfer. Kirchhoff Transformation. Semi-Implicit Scheme.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração do processo de difusão molecular.....	12
Figura 2 -	Região espacial fixa, sua fronteira e o vetor normal unitário exterior.....	17
Figura 3 -	A razão $c/c_L$ versus $x/L$ para 16 valores de $Dt/L^2$ .....	22
Figura 4 -	A concentração $c$ versus $x/L$ para 20 valores de $Dt/L^2$ , considerando uma concentração inicial unitária.....	24
Figura 5 -	Domínio unidimensional uniformemente discretizado.....	27
Figura 6 -	Ilustração de uma discretização bidimensional.....	30
Figura 7 -	Resultados experimentais e uma curva aproximada para a função..	43
Figura 8 -	Resultados experimentais e uma curva contínua, linear por partes, aproximando a função.....	43
Figura 9 -	Resultados experimentais e uma função constante por partes, aproximando a função.....	45
Figura 10 -	Uma aproximação constante por partes com apenas 2 degraus.....	46
Figura 11 -	Uma aproximação constante por partes com 10 degraus.....	48
Figura 12 -	Uma aproximação com 2 degraus ( $N = 2$ ).....	56
Figura 13 -	Uma aproximação com 8 degraus ( $N = 8$ ).....	57
Figura 14 -	A concentração $c$ como função da posição adimensional $x/L$ para três instantes de tempo, supondo $C_A = C_B = 1$ e $D_1 = 5D_2$ .....	62
Figura 15 -	A concentração $c$ como função da posição adimensional $x/L$ para três instantes de tempo, supondo $C_A = 1$ , $C_B = 0$ and $D_1 = 5D_2$ .....	62
Figura 16 -	A concentração $c$ como função da posição adimensional $x/L$ para quatro instantes de tempo, supondo $C_A = 1$ , $\partial c / \partial x = 0$ em $x = L$ e $D_1 = 5D_2$ .....	63
Figura 17 -	A concentração $c$ como função do tempo $t$ , supondo $C_A = C_B = 1$ e $D_1 = 5D_2$ , para $x/L = 0.875$ e $0.125$ (A e a); $0.75$ e $0.25$ (B e b); $0.625$ e $0.375$ (C e c) e $0.5$ (D e d) .....	64

Figura 18 - A concentração  $c$  como função do tempo  $t$ , supondo  $C_A = 1$ ,  $C_B = 0$  e  $D_1 = 5D_2$ , para  $x/L = 0.875$  (A e a);  $0.75$  (B e b);  $0.625$  (C e c);  $0.5$  (D e d);  $0.375$  (E e e);  $0.25$  (F e f) e  $0.125$  (G e g).....

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados para o instante $t = 0.1$ obtidos com $\Delta t = 0,01$ e $\Delta x = 0,1$ .....	35
Tabela 2 - Resultados para o instante $t = 0.1$ obtidos com $\Delta t = 0,001$ e $\Delta x = 0,1$ .....	35
Tabela 3 - Resultados para o instante $t = 0.2$ obtidos com $\Delta t = 0,01$ e $\Delta x = 0,1$ .....	36
Tabela 4 - Resultados para o instante $t = 0.2$ obtidos com $\Delta t = 0,0001$ e $\Delta x = 0,1$ .....	36
Tabela 5 - O erro relativo na transformação de Kirchhoff (2 <sup>a</sup> coluna), a aproximação obtida para $\theta$ (3 <sup>a</sup> coluna) e o erro relativo para $\theta$ (4 <sup>a</sup> coluna), obtido com $N = 11$ .....	51
Tabela 6 - O erro relativo na transformação de Kirchhoff (2 <sup>a</sup> coluna), a aproximação obtida para $\theta$ (3 <sup>a</sup> coluna) e o erro relativo para $\theta$ (4 <sup>a</sup> coluna), obtido com $N = 31$ .....	52

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1 – FUNDAMENTOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA</b>	
<b>MOLECULAR .....</b>	<b>17</b>
<b>2 – ALGUMAS SOLUÇÕES ANALÍTICAS .....</b>	<b>20</b>
<b>3 – APROXIMAÇÕES NUMÉRICAS .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 – O Método de Euler explícito .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 – O Método de Euler implícito .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 – O Método das Diferenças Finitas centradas .....</b>	<b>27</b>
<b>3.4 – Emprego das aproximações na equação da difusão .....</b>	<b>28</b>
<b>3.5 – Uma comparação .....</b>	<b>31</b>
<b>4 – A TRANSFORMADA DE KIRCHHOFF .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1 – O emprego de uma função constante por partes .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 – Uma estimativa de erro .....</b>	<b>47</b>
<b>4.3 – Uma comparação explícita para um caso particular .....</b>	<b>50</b>
<b>5 – COEFICIENTE DE DIFUSÃO DEPENDENTE DA</b>	
<b>CONCENTRAÇÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 A Transformada de Kirchhoff no contexto de transferência de</b>	
<b>massa .....</b>	<b>53</b>
<b>5.2 – A aproximação constante por partes .....</b>	<b>54</b>
<b>6 – O ESQUEMA NUMÉRICO PROPOSTO .....</b>	<b>58</b>
<b>6.1 – Alguns resultados unidimensionais em geometria plana .....</b>	<b>59</b>
<b>7 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>
<b>APÊNDICE 1 – SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS .....</b>	<b>70</b>
<b>A1.1 – O caso mais simples (problema fundamental) .....</b>	<b>70</b>
<b>A1.2 – Condições de contorno não homogêneas .....</b>	<b>73</b>
<b>A1.3 – Condição de Neumann em <math>x = L</math> .....</b>	<b>75</b>
<b>A1.4 – Condição de Neumann em <math>x = 0</math> .....</b>	<b>78</b>

## INTRODUÇÃO

A difusão molecular de massa é um fenômeno físico irreversível em que ocorre o transporte de massa pelo movimento de íons ou moléculas, na presença de um gradiente de potencial químico, sem o envolvimento de velocidades macroscópicas. De acordo com a Segunda lei da Termodinâmica, haverá fluxo de matéria de uma região de maior concentração a outra de menor concentração de uma determinada espécie química. O gradiente de potencial químico pode ser substituído pelo gradiente de concentração. O movimento causado pelo gradiente se dá no sentido oposto a este, ou seja, na direção e sentido de maior para menor concentração, procurando encontrar um equilíbrio.



Figura 1 – Ilustração do processo de difusão molecular. (extraído do sítio [http://coral.ufsm.br/eba2018/images/IVANILDO\\_ESCOLA.pdf](http://coral.ufsm.br/eba2018/images/IVANILDO_ESCOLA.pdf)).

O fluxo de massa (por difusão molecular) é regido pela Primeira Lei de Fick sendo expresso como um múltiplo do gradiente de concentrações. O fator de proporcionalidade entre o gradiente de concentrações e o fluxo de massa é chamado de coeficiente de difusão.

O coeficiente de difusão [1] pode ser considerado uma constante em muitas situações. Por exemplo, a hipótese do coeficiente de difusão constante é sempre uma boa suposição quando estudamos a difusão de gases.

No entanto, quando fluidos muito densos estão envolvidos, a hipótese de coeficiente de difusão constante não reflete a realidade [2,3,4]. Por exemplo, o processo de difusão de solventes líquidos e gasosos em óleo pesado ou em betume apresenta coeficientes de difusão fortemente dependentes da concentração.

Em particular, quando as interações moleculares entre os componentes da mistura não são desprezíveis, o coeficiente de difusão torna-se fortemente dependente da concentração, de forma que a relação entre eles deve ser levada em consideração.

A motivação principal deste trabalho é a segunda lei de Fick [5,6] em um contexto em que o coeficiente de difusão é uma função da concentração.

A Segunda Lei de Fick e sua análise matemática é um assunto cada vez mais frequente na literatura atual. Botar e Ruff [7] tratam a difusão como um processo de movimento aleatório em uma rede cúbica. Jou et al. [8] consideram um modelo hidrodinâmico de ordem superior para o movimento do material em um meio sob condições arbitrárias de não-equilíbrio. Van Milligen et al. [9] estudam as leis de Fick e de Fokker-Planck e apresentam alguns resultados numéricos. Sasaki et al. [10] estudou a Lei de Fick aplicada a transferência de massa em solos. Na referência [11], de autoria de Zhang et al., é considerada a variação do coeficiente de difusão com o tempo. Siepmann e Siepmann [12] apresentam um estudo do fenômeno de difusão aplicado ao processo de fabricação de fármacos. Guenneau e Puvirajesinghe [13] consideram fenômenos envolvendo difusão anisotrópica (onde o coeficiente de difusão é um tensor de segunda ordem).

O objeto desta Dissertação é a equação diferencial parcial parabólica não linear [14]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right) + s \quad (1)$$

onde

$$D = \hat{D}(c) \geq \text{constante} > 0 \quad (2)$$

a qual pode representar a transferência de massa bem como a transferência de calor.

A equação diferencial parcial representada pela equação (1) é chamada de Equação da Difusão. Sempre que  $D$  depender da concentração a equação da difusão será não linear. A equação (1) deve ser considerada juntamente com condições iniciais e condições de contorno [15].

A incógnita é a concentração (no caso de transferência de massa) ou a temperatura (no caso de transferência de calor), que pode depender tanto da posição quanto do tempo.

Os fundamentos do modelo matemático, em especial a origem da equação diferencial, são tratados na próxima seção.

Aqui, a letra “ $c$ ” representa a concentração da espécie que se difunde e  $D$  é chamado coeficiente de difusão. Dependendo das espécies envolvidas, este coeficiente pode variar com a concentração. Fontes são representadas por  $s$  (que no caso de serem negativas são chamadas de sorvedouros).

A equação acima tem a mesma estrutura matemática da equação geral da condução de calor num sólido rígido, opaco e em repouso. No caso da condução de calor (considerando um corpo com densidade e calor específico constantes) teríamos  $\alpha$  no lugar de  $D$  e  $T$  no lugar de  $c$ . A letra grega  $\alpha$  representa a difusividade térmica e  $T$  representa a temperatura.

Genericamente, vamos usar também neste trabalho, para a equação (1) a representação

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } c) + s \quad (3)$$

que é independente de sistemas de coordenadas.

O operador “divergente”, denotado por “ $\text{div}$ ”, é dado por

$$\text{div} \mathbf{w} = \frac{\partial}{\partial x}(\mathbf{w} \cdot \mathbf{i}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mathbf{w} \cdot \mathbf{j}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mathbf{w} \cdot \mathbf{k}) \quad \mathbf{w} \rightarrow \text{campo vetorial} \quad (4)$$

onde  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{k}$  são os unitários associados aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  respectivamente. No sistema cartesiano retangular o campo vetorial  $\mathbf{w}$  é dado por  $\mathbf{w} = w_x \mathbf{i} + w_y \mathbf{j} + w_z \mathbf{k}$ .

O operador “gradiente”, denotado aqui por “ $\text{grad}$ ”, é dado por

$$\text{grad } \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \mathbf{k}, \quad \phi \rightarrow \text{campo escalar} \quad (5)$$

Os operadores “divergente” e “gradiente” podem ser facilmente representados nos sistemas cilíndrico e esférico de coordenadas, bastando para isso levar em consideração a correlação entre as variáveis associadas a cada sistema com o sistema cartesiano retangular.



No caso do sistema cilíndrico temos que

$$\left. \begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ \theta &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \\ z &\equiv z \end{aligned} \right\} \leftrightarrow \begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \\ z \equiv z \end{cases} \quad (6)$$

e no sistema esférico temos que

$$\left. \begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) \\ \varphi &= \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right) \end{aligned} \right\} \leftrightarrow \begin{cases} x = r \cos \theta \sin \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \varphi \end{cases} \quad (7)$$

Os vetores unitários da base ortonormal (base física) associada ao sistema cilíndrico são dados por

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_r &= \cos \theta \mathbf{i} + \sin \theta \mathbf{j} \\ \mathbf{e}_\theta &= -\sin \theta \mathbf{i} + \cos \theta \mathbf{j} \\ \mathbf{e}_z &= \mathbf{k} \end{aligned} \quad (8)$$

Os vetores unitários da base ortonormal (base física) associada ao sistema esférico são dados por

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_r &= \cos \theta \sin \varphi \mathbf{i} + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{j} + \cos \varphi \mathbf{k} \\ \mathbf{e}_\theta &= -\sin \theta \mathbf{i} + \cos \theta \mathbf{j} \\ \mathbf{e}_\varphi &= \cos \theta \cos \varphi \mathbf{i} + \sin \theta \cos \varphi \mathbf{j} - \sin \varphi \mathbf{k} \end{aligned} \quad (9)$$

O vetor  $\mathbf{w}$ , representado por

$$\mathbf{w} = w_x \mathbf{i} + w_y \mathbf{j} + w_z \mathbf{k} \quad (10)$$

no sistema cartesiano retangular, é representado, no sistema cilíndrico, por

$$\mathbf{w} = w_r \mathbf{e}_r + w_\theta \mathbf{e}_\theta + w_z \mathbf{k} \quad (11)$$

e, no sistema esférico, por

$$\mathbf{w} = w_r \mathbf{e}_r + w_\theta \mathbf{e}_\theta + w_\varphi \mathbf{e}_\varphi \quad (12)$$

Os operadores divergente e gradiente, anteriormente mencionados, ficam então

$$\text{div} \mathbf{w} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r w_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (w_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (w_z) \rightarrow \text{ sistema cilíndrico} \quad (13)$$

$$\text{div} \mathbf{w} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 w_r) + \frac{1}{r \sin \varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} (w_\theta) + \frac{1}{r \sin \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\sin \varphi w_\varphi) \rightarrow \text{ sistema esférico} \quad (14)$$

$$\text{grad} \phi = \frac{\partial \phi}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{\partial \phi}{\partial z} \mathbf{k} \rightarrow \text{ sistema cilíndrico} \quad (15)$$

$$\text{grad} \phi = \frac{\partial \phi}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r \sin \varphi} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi \rightarrow \text{ sistema esférico} \quad (16)$$

# 1 – FUNDAMENTOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA MOLECULAR

Apesar de já ter sido apresentada a equação que será o objeto desta Dissertação, vamos aqui ilustrar sua origem a partir de fundamentos da Mecânica dos Meios Contínuos [6].

A transferência de massa é um processo de transporte onde um ou mais constituintes contidos em um dado meio se deslocam. O transporte pode ocorrer por difusão molecular e também por convecção.

O processo de difusão molecular é um fenômeno que envolve a transferência de massa em função da não uniformidade da distribuição de concentrações. O transporte por convecção envolve velocidades macroscópicas do meio.

De acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, haverá fluxo de massa de uma região de maior concentração a outra de menor concentração de uma determinada espécie química. Esta espécie que é transferida é usualmente denominada de “soluto”. As regiões que contêm o soluto podem abrigar população de uma ou mais espécies químicas distintas do soluto, as quais são denominadas de “solvente”. O conjunto soluto/solvente, por sua vez, é conhecido como mistura (para gases) ou solução (para líquidos). Tanto uma quanto outra constituem o meio onde ocorrerá o fenômeno de transferência de massa.

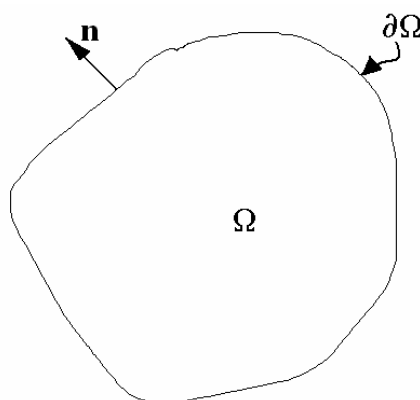


Figura 2 – Região espacial fixa, sua fronteira e o vetor normal unitário exterior.

Vamos considerar aqui apenas um constituinte (uma espécie química) e um meio, compondo um sistema binário. A taxa de variação da quantidade do constituinte numa dada região fixa no espaço  $\Omega$  é igual à taxa de entrada deste constituinte através da fronteira de  $\Omega$ , denotada por  $\partial\Omega$ , mais a taxa de geração do constituinte em  $\Omega$ . Em outras palavras,

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \psi dV + \int_{\partial\Omega} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dA = \int_{\Omega} s dV \quad (17)$$

onde  $\psi$  representa a massa (por unidade de volume) do constituinte em questão,  $\mathbf{j}$  (não confundir com o unitário associado ao eixo  $y$ ) representa o vetor fluxo de massa (por unidade de área) do constituinte e  $s$  representa a taxa de geração deste constituinte por unidade de volume. Integrando  $\psi$  sobre toda a região  $\Omega$  teremos como resultado a massa do constituinte presente em  $\Omega$ .

Supondo que as velocidades macroscópicas sejam muito pequenas (desprezíveis), podemos considerar que (Primeira Lei de Fick)

$$\mathbf{j} = -D \text{grad} \psi \quad (18)$$

onde  $D$  é chamado de coeficiente de difusão (sempre positivo) e o sinal negativo indica que o fluxo ocorre no sentido oposto ao do gradiente, uma vez que os fenômenos de transporte naturais ocorrem sempre no sentido da busca do equilíbrio (e o gradiente aponta no sentido de maior crescimento da função).

Combinando os resultados acima, ficamos com

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \psi dV + \int_{\partial\Omega} -D (\text{grad} \psi) \cdot \mathbf{n} dA = \int_{\Omega} s dV \quad (19)$$

o que, pelo Teorema da divergência de Gauss, nos permite concluir (supondo a regularidade necessária) que

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \psi dV + \int_{\Omega} -\operatorname{div}(D(\operatorname{grad}\psi)) dV = \int_{\Omega} s dV \quad (20)$$

Uma vez que a região  $\Omega$  é fixa no espaço, podemos escrever

$$\int_{\Omega} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial t} - \operatorname{div}(D(\operatorname{grad}\psi)) - s \right\} dV = 0 \quad (21)$$

Como  $\Omega$  é arbitrária, a equação acima nos leva à seguinte equação diferencial parcial

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \operatorname{div}(D(\operatorname{grad}\psi)) + s \quad (22)$$

que é exatamente a equação (3), no caso de  $\psi = c$ . Qualquer múltiplo constante da quantidade  $\psi$  pode ser usado no lugar de  $\psi$ . Por exemplo, podemos definir a quantidade  $c$  como sendo a densidade de um dado constituinte, a densidade molar do constituinte, etc...

Esta equação é conhecida como a “Segunda Lei de Fick”. Na grande maioria dos casos o coeficiente de difusão é suposto constante.

## 2 – ALGUMAS SOLUÇÕES ANALÍTICAS

Frequentemente encontrados na literatura, os fenômenos envolvendo a equação (3) no caso linear com  $D$  constante admitem a seguinte representação

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div}(\operatorname{grad} c) + s \quad (23)$$

e podem, em diversos casos, apresentar solução analítica.

Particularmente, os problemas unidimensionais em geometria plana são os que apresentam soluções analíticas mais simples.

Vamos nos concentrar no fenômeno de difusão unidimensional transiente em geometria plana (lembrando que estamos num contexto onde a difusividade é constante) sem fontes ou sorvedouros. Neste caso a equação (23) pode ser escrita como

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (24)$$

enquanto o domínio espacial é representado por  $x_0 \leq x \leq x_L$ .

A equação (24) deve ser resolvida a partir de uma condição inicial, ou seja, a partir do conhecimento da distribuição de concentrações no instante  $t=0$ . Além disso, no caso de domínios limitados, são necessárias 2 condições de contorno.

Vamos começar nos limitando às condições de contorno do tipo “Dirichlet” (onde há a prescrição do valor da variável na parte do contorno em questão) e do tipo “Neumann” (onde a derivada é prescrita na parte do contorno em questão).

No caso de duas condições de contorno de Dirichlet, o problema (24) fica

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ c &= f(x), \quad x_0 < x < x_0 + L, \quad t = 0 \\ c &= c_0, \quad t > 0, \quad x = x_0 \\ c &= c_L, \quad t > 0, \quad x = x_0 + L \end{aligned} \quad (25)$$

A partir de uma escolha conveniente da origem (fazendo  $x_0 = 0$ ), o problema (24) pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ c &= f(x), \quad 0 < x < L, \quad t = 0 \\ c &= c_0, \quad t > 0, \quad x = 0 \\ c &= c_L, \quad t > 0, \quad x = L \end{aligned} \quad (25)$$

Com o auxílio do método da separação de variáveis e da superposição de soluções, a solução do problema acima pode ser representada por (vide Apêndice 1)

$$c = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{B}_n \exp \left\{ -D \left( \frac{n\pi}{L} \right)^2 t \right\} \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) + c_0 + (c_L - c_0) \frac{x}{L} \quad (26)$$

onde as constantes  $\bar{B}_n$  são dadas por

$$\bar{B}_n = \frac{2}{L} \int_0^L \left\{ f(x) - c_0 - (c_L - c_0) \frac{x}{L} \right\} \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx \quad (27)$$

No caso da concentração ser nula no instante inicial as constantes  $\bar{B}_n$  ficam

$$\bar{B}_n = -\frac{2}{L} \int_0^L \left\{ c_0 + \left( \frac{c_L - c_0}{L} \right) x \right\} \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) dx = 2c_L \left( \frac{1}{n\pi} (-1)^n \right) - 2c_0 \quad (28)$$

Assim sendo

$$c = \sum_{n=1}^{\infty} \left( 2c_L \left( \frac{1}{n\pi} (-1)^n \right) - 2c_0 \right) \exp \left\{ -\frac{Dt}{L^2} (n\pi)^2 \right\} \sin \left( n\pi \frac{x}{L} \right) + c_0 + (c_L - c_0) \frac{x}{L} \quad (29)$$

A figura abaixo mostra  $c/c_L$  como função de  $x/L$  para diversos valores do tempo adimensional  $Dt/L^2$  (aqui foi suposto  $c_L \neq 0$ ) para o caso onde  $c_0 = 0$ .

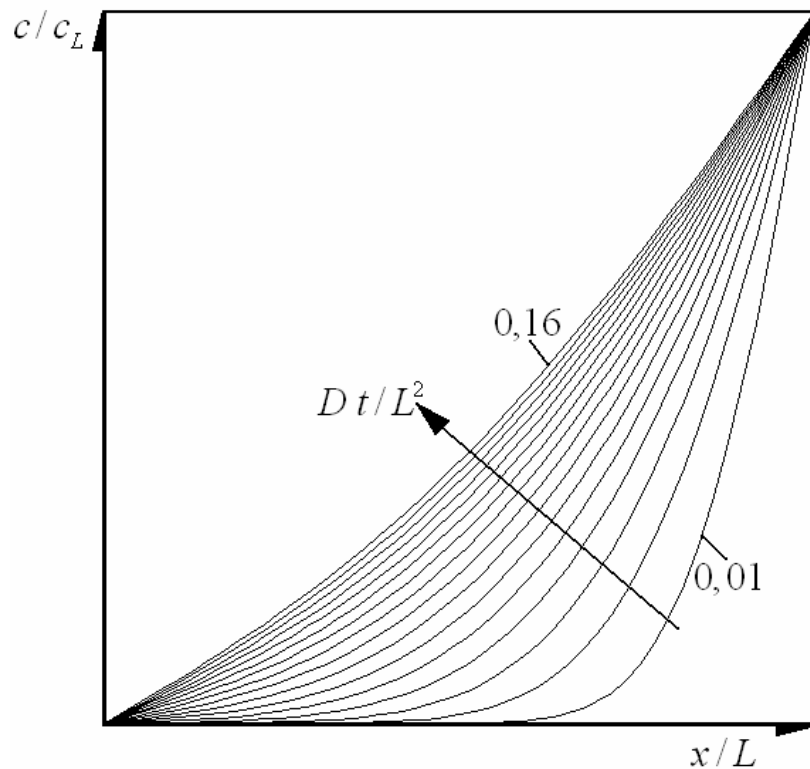


Figura 3 – A razão  $c/c_L$  versus  $x/L$  para 16 valores de  $Dt/L^2$ , no caso de concentração inicial nula.

A figura 3 mostra resultados obtidos com 50 termos da Série de Fourier para 16 valores de  $Dt/L^2$  (de 0,01 até 0,16). No limite, quando  $Dt/L^2 \rightarrow \infty$ , teremos a reta  $c/c_L = x/L$ .

Consideremos agora uma condição de Neumann em  $x=L$  e concentração nula em  $x=0$ . Neste caso o problema fica

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\
 c &= f(x), \quad 0 < x < L, \quad t = 0 \\
 c &= 0, \quad t > 0, \quad x = 0 \\
 \frac{\partial c}{\partial x} &= 0, \quad t > 0, \quad x = L
 \end{aligned}
 \tag{30}$$



A solução exata deste problema também é obtida por separação de variáveis (vide Apêndice 1)

$$c = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{B}_n \exp\left(-D\left(\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{L}\right)^2 t\right) \sin\left(\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{L}x\right) \quad (31)$$

Falta agora satisfazer à condição inicial. No instante inicial a expressão acima corresponde a uma expansão em  $\frac{1}{2}$  período em Séries de Fourier, ou seja

$$\bar{B}_n = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \sin\left[\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{L}x\right] dx \quad (32)$$

No caso da concentração inicial ser suposta unitária, ou seja,  $f(x) \equiv 1$ , ficamos com

$$\bar{B}_n = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{L}x\right) dx = -\left[\frac{4}{(2n+1)\pi} \cos\left(\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{L}x\right)\right]_0^L = \frac{4}{(2n+1)\pi} \quad (33)$$

e a solução fica

$$c = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4}{(2n+1)\pi} \exp\left(-\frac{Dt}{L^2}\left(\left(n+\frac{1}{2}\right)\pi\right)^2\right) \sin\left(\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{L}x\right) \quad (34)$$

A figura 4 apresenta resultados obtidos com 50 termos da Série de Fourier para o caso em que a concentração inicial é suposta unitária.

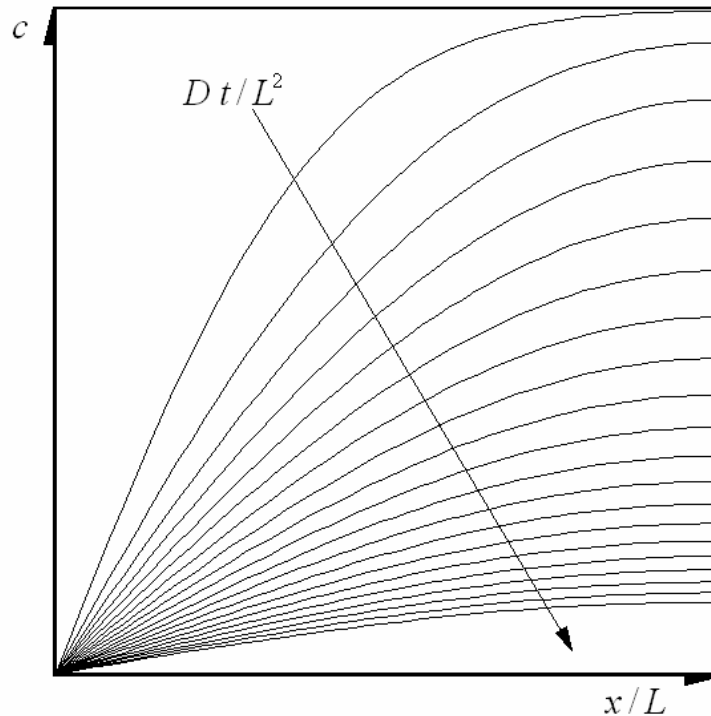


Figura 4 – A concentração  $c$  versus  $x/L$  para 20 valores de  $Dt/L^2$ , considerando uma concentração inicial unitária.

A figura 4 mostra resultados obtidos com 50 termos da Série de Fourier para 20 valores do tempo adimensional  $Dt/L^2$  (de 0,05 até 1,0). No limite, quando  $Dt/L^2 \rightarrow \infty$ , teremos que  $c = 0$ .

O uso de Séries de Fourier e outras ferramentas analíticas é bastante limitado além de, paradoxalmente, algumas vezes impreciso. São poucos domínios e poucas condições de contorno que admitem soluções como as apresentadas anteriormente.

O cálculo de um valor através de uma Série de Fourier requer o cálculo de senos e cossenos. Cada “seno” e cada “cosseno” requer um tempo computacional muito maior que uma operação de multiplicação. Uma função de Bessel, por exemplo, requer mais esforço computacional ainda.

Assim sendo, levando em conta a crescente disponibilidade de softwares, compiladores e computadores, devemos considerar, com alguma prioridade, os métodos numéricos.

Alguns problemas apresentam singularidades que, às vezes, inviabilizam o uso de certas técnicas numéricas. Nestes casos devemos sempre lembrar que, na natureza, não há singularidades. As singularidades são, em geral, oriundas da descrição

matemática escolhida. Assim, é possível inserir “regularizações” e retirar possíveis singularidades. Note que não há partículas com volume nulo e massa diferente de zero (como usualmente estudado na Física), não há descontinuidade perceptível numa distribuição de temperaturas (exceto aquelas associadas à quantização da energia), não há meio contínuo (é uma aproximação muito bem vinda), não há um lugar onde se encontre um fluido estático, não há fonte pontual de energia, não existem “quinas vivas”, etc...

Além de tudo isso, existem os erros experimentais, os defeitos nas geometrias reais a serem estudadas e as imperfeições nos materiais a serem tratados.

### 3 – APROXIMAÇÕES NUMÉRICAS

Dentro do mundo ilimitado de metodologias numéricas para a aproximação de soluções de equações diferenciais, vamos nos limitar, nesta etapa, às seguintes:

- 1) Métodos de Euler explícito e implícito para a evolução temporal.
- 2) Método das diferenças finitas centradas para a aproximação das derivadas espaciais.

#### 3.1 O Método de Euler explícito

Seja a equação diferencial

$$\frac{du}{dt} = f(u, t) \quad (35)$$

cuja incógnita é a função  $u$  e onde a variável independente é  $t$  (em geral o tempo). O Método de Euler explícito (ou esquema explícito de Euler) aproxima a função  $u$  no instante  $t^{n+1}$  a partir do conhecimento de  $du/dt$  no instante  $t^n$ , quando a função  $u$  vale  $u^n$ , da seguinte forma

$$u^{n+1} \cong u^n + \left(\frac{du}{dt}\right)^n \Delta t = u^n + f(u^n, t^n) \Delta t \quad (36)$$

sendo  $\Delta t$  o incremento (de tempo) considerado.

Este esquema é dito explícito porque, uma vez conhecidos  $t^n$  e  $u^n$ ,  $u^{n+1}$  é obtido explicitamente.

A simplicidade de aplicação deste esquema é contrabalançada pelo risco de perda de estabilidade na aproximação.

### 3.2 – O Método de Euler implícito

Seja, novamente, a equação diferencial

$$\frac{du}{dt} = f(u, t) \quad (37)$$

cuja incógnita é a função  $u$  e onde a variável independente é  $t$  (em geral o tempo). O Método de Euler implícito (ou esquema implícito de Euler) aproxima a função  $u$  no instante  $t^{n+1}$  a partir do conhecimento de  $du/dt$  no mesmo instante (ou seja  $t^{n+1}$ ), quando a função  $u$  vale  $u^{n+1}$ , da seguinte forma

$$u^{n+1} \cong u^n + \left( \frac{du}{dt} \right)^{n+1} \Delta t = u^n + f(u^{n+1}, t^{n+1}) \Delta t \quad (38)$$

sendo  $\Delta t$  o incremento (de tempo) considerado. Assim,

$$t^{n+1} = t^n + \Delta t \quad (39)$$

Este esquema é dito implícito porque envolve uma correlação funcional entre  $f(u^{n+1}, t^{n+1})$  e a derivada temporal.

Este esquema é sempre estável.

### 3.3 – O Método das Diferenças Finitas centradas

Para efeito de ilustração, vamos considerar a figura 5 abaixo

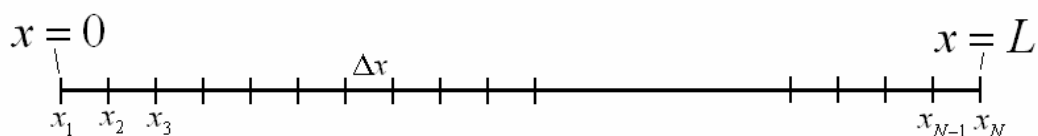


Figura 5 – Domínio unidimensional uniformemente discretizado.

Podemos aproximar a derivada da função regular  $u$  com respeito a  $x$  na posição  $x_{i+1/2} = (i-1/2)\Delta x$  (centro do intervalo  $(x_i, x_{i+1})$ ) como

$$\left[ \frac{du}{dx} \right]_{i+1/2} \cong \frac{u_{i+1} - u_i}{\Delta x} \quad (40)$$

Se o objetivo for uma aproximação para a derivada no ponto  $x_i$  podemos também usar a seguinte fórmula

$$\left[ \frac{du}{dx} \right]_i \cong \frac{1}{2} \left( \frac{u_{i+1} - u_i}{\Delta x} + \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x} \right) = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2\Delta x} \quad (41)$$

Para aproximar a derivada segunda na posição  $x_i$  temos a expressão

$$\left[ \frac{d^2u}{dx^2} \right]_i \cong \frac{\left[ \frac{du}{dx} \right]_{i+1/2} - \left[ \frac{du}{dx} \right]_{i-1/2}}{\Delta x} \cong \frac{\left( \frac{u_{i+1} - u_i}{\Delta x} \right) - \left( \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = \frac{(u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}))}{(\Delta x)^2} \quad (42)$$

### 3.4 – Emprego das aproximações na equação da difusão

Começando com a equação da difusão unidimensional em geometria plana e com coeficiente de difusão constante, ou seja,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (43)$$

e denotando por  $u_i^n$  a aproximação para a função  $u$  no instante  $t^n$ , na posição  $x_i$  podemos representar a aproximação, no esquema explícito de Euler, como

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = D \frac{(u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n)}{(\Delta x)^2} \quad (44)$$

e, no esquema implícito, como

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} = D \frac{(u_{i+1}^{n+1} - 2u_i^{n+1} + u_{i-1}^{n+1})}{(\Delta x)^2} \quad (45)$$

Uma vez que a equação diferencial parcial estará sujeita a condições de contorno e a condições iniciais as quantidades  $u_i^n$  estarão sujeitas a outras equações além da aproximação acima. Por exemplo, se a condição inicial for  $f(x)$  teremos

$$u_i^0 = f(x_i) \quad (46)$$

Se na posição  $x=L$  tivermos uma condição de Dirichlet, por exemplo  $u=55$  teremos que

$$u_N^n = 55, \quad \text{para } n > 0 \quad (47)$$

No caso mais geral, com coeficiente de difusão constante, em geometria plana a equação diferencial é aproximada por

$$\begin{aligned} \frac{u_{i,j,k}^{n+1} - u_{i,j,k}^n}{\Delta t} = \\ = D \left\{ \frac{(u_{i+1,j,k}^n - 2u_{i,j,k}^n + u_{i-1,j,k}^n)}{(\Delta x)^2} + \frac{(u_{i,j+1,k}^n - 2u_{i,j,k}^n + u_{i,j-1,k}^n)}{(\Delta y)^2} + \frac{(u_{i,j,k+1}^n - 2u_{i,j,k}^n + u_{i,j,k-1}^n)}{(\Delta z)^2} \right\} \end{aligned} \quad (48)$$

no caso explícito.

E será aproximada por

$$\frac{u_{i,j,k}^{n+1} - u_{i,j,k}^n}{\Delta t} = D \left\{ \frac{(u_{i+1,j,k}^{n+1} - 2u_{i,j,k}^{n+1} + u_{i-1,j,k}^{n+1})}{(\Delta x)^2} + \frac{(u_{i,j+1,k}^{n+1} - 2u_{i,j,k}^{n+1} + u_{i,j-1,k}^{n+1})}{(\Delta y)^2} + \frac{(u_{i,j,k+1}^{n+1} - 2u_{i,j,k}^{n+1} + u_{i,j,k-1}^{n+1})}{(\Delta z)^2} \right\} \quad (49)$$

no caso implícito.

Em todos os casos  $u_{i,j,k}^n$  é a aproximação para a função  $u$  no instante  $t^n$ , na posição  $(x_i, y_j, z_k)$ .

Por exemplo, a Segunda Lei de Fick num caso bidimensional plano ficaria

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (50)$$

Denotando por  $c_{i,j}^n$  a concentração no ponto  $(x_i, y_j)$  no instante de tempo  $t_n$ , dados por

$$\begin{aligned} x_i &= (i-1)\Delta x \\ y_j &= (j-1)\Delta y \\ t_{n+1} &= t_n + \Delta t \end{aligned} \quad (51)$$

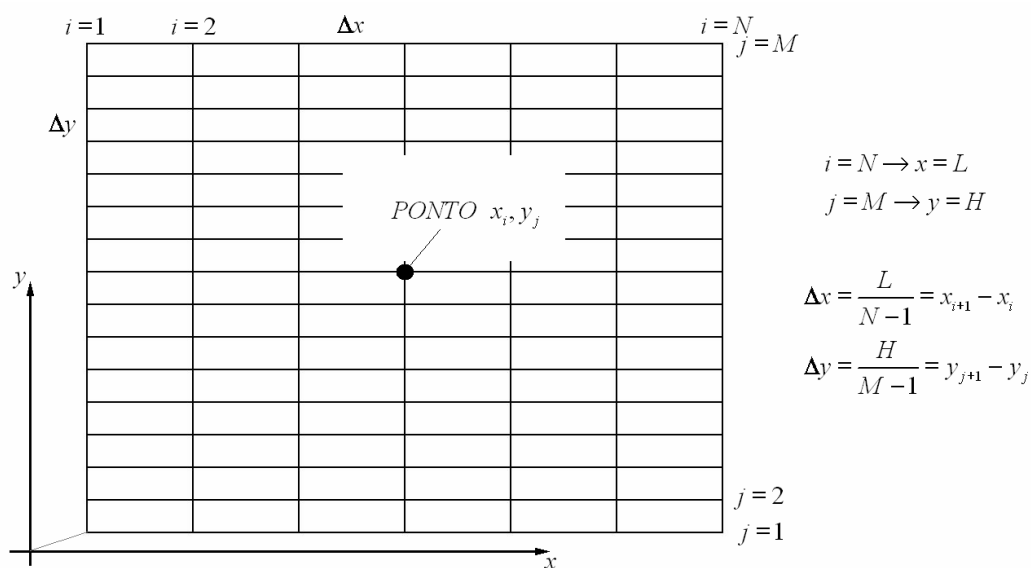


Figura 6 – Ilustração de uma discretização bidimensional.



podemos aproximar, por diferenças finitas centradas, a Segunda Lei de Fick, da seguinte forma

$$\frac{c_{i,j}^{n+1} - c_{i,j}^n}{\Delta t} = D \left( \frac{c_{i+1,j}^{n+1} - 2c_{i,j}^{n+1} + c_{i-1,j}^{n+1}}{(\Delta x)^2} + \frac{c_{i,j+1}^{n+1} - 2c_{i,j}^{n+1} + c_{i,j-1}^{n+1}}{(\Delta y)^2} \right) \quad (52)$$

### 3.5 – Uma comparação

Vamos considerar um caso particular do problema matemático em foco neste trabalho, representado abaixo (onde se considera um coeficiente de difusão unitário, em algum sistema de unidades). Especificamente, a questão que se põe é: encontrar a função  $c$  (que depende do tempo e da posição) que satisfaz a equação

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad 0 < x < 1, \quad t > 0 \quad (53)$$

sujeita a condições de contorno (condições impostas em  $x=0$  e em  $x=1$ ) e a uma condição inicial (condição imposta no tempo  $t=0$ ).

A condição inicial consiste na distribuição espacial apresentada pela função incógnita  $c$  no instante inicial. Por exemplo, podemos estabelecer que  $c$  seja uma constante em todo o domínio espacial no instante  $t=0$ . Poderíamos estabelecer que, no instante  $t=0$ , a distribuição de concentrações fosse senoidal (digamos  $c = \sin(\pi x)$  no instante inicial) ou outra função qualquer, desde que atendendo às restrições físicas inerentes ao significado da incógnita (por exemplo, atendendo ao requisito da não negatividade). É importante ressaltar que a condição inicial não precisa satisfazer à equação diferencial e nem sequer ser diferenciável.

Tomemos, por exemplo, o problema abaixo, o qual admite uma solução exata em forma fechada (não é uma série infinita).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad t > 0, \quad 0 < x < 1 \\
c &= 0, \quad t > 0, \quad x = 0 \\
c &= 0, \quad t > 0, \quad x = 1 \\
c &= \sin(\pi x), \quad t = 0, \quad 0 < x < 1
\end{aligned}
\tag{54}$$

No problema acima temos que as condições de contorno são do tipo Dirichlet. A condição inicial é dada por  $c = \sin(\pi x)$ . A solução exata é

$$c = \exp(-\pi^2 t) \sin(\pi x) \tag{55}$$

É fácil notar que a solução apresentada acima atende a todas as condições do problema, visto que  $\sin(0) = \sin(\pi) = 0$ , que  $\exp(0) = 1$  e que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} &= -\pi^2 \exp(-\pi^2 t) \sin(\pi x) \\
\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} &= -\pi^2 \exp(-\pi^2 t) \sin(\pi x)
\end{aligned}
\tag{56}$$

Um problema que admite uma solução exata serve muitas vezes para facilitar a validação de ensaios numéricos, como os que serão apresentados mais adiante.

Para ilustrar a condição de contorno de Neumann, podemos considerar o problema (que também admite solução exata em forma fechada) a seguir

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad t > 0, \quad 0 < x < 1 \\
c &= 0, \quad t > 0, \quad x = 0 \\
\frac{\partial c}{\partial x} &= 0, \quad t > 0, \quad x = 1 \\
c &= \sin(\pi x), \quad t = 0, \quad 0 < x < 1
\end{aligned}
\tag{57}$$

Neste caso, a solução (exata) é dada por

$$c = \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{4}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{2}\right) \quad (58)$$

A grande maioria dos problemas não admite solução exata em forma fechada. É para a simulação (neste caso aproximada) desta imensa maioria de problemas que recorreremos aos métodos numéricos.

O uso da computação eletrônica deu um impulso extraordinário ao uso dos métodos numéricos, uma vez que possibilita a execução de milhares, milhões de cálculos com enorme rapidez, o que seria inviável para a execução “manual”.

As equações explícita e implícita podem ser convenientemente reescritas, com base na discretização anteriormente apresentada,

$$\frac{c_i^{n+1} - c_i^n}{\Delta t} = \frac{c_{i+1}^n - 2c_i^n + c_{i-1}^n}{\Delta x^2}, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N-1 \rightarrow \text{EXPLÍCITO} \quad (59)$$

$$\frac{c_i^{n+1} - c_i^n}{\Delta t} = \frac{c_{i+1}^{n+1} - 2c_i^{n+1} + c_{i-1}^{n+1}}{\Delta x^2}, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N-1 \rightarrow \text{IMPLÍCITO} \quad (60)$$

No caso explícito, cada  $c_i^{n+1}$  é calculado explicitamente a partir dos  $c_i^n$  (que já são todos conhecidos).

No caso implícito, o cálculo dos cada  $c_i^{n+1}$  requer a solução de um sistema simultâneo de equações algébricas (sistema linear neste caso).

É importante ressaltar que, em função das condições de contorno, os valores de  $c_1^{n+1}$  e de  $c_N^{n+1}$  são conhecidos.

No caso de condições de Dirichlet em  $x=0$  e em  $x=1$ , os valores de  $c_1^{n+1}$  e de  $c_N^{n+1}$  são diretamente conhecidos para todo  $n > 0$ . No caso de uma condição de Neumann em uma das extremidades do intervalo, teremos uma correlação entre  $c_1^{n+1}$  e  $c_2^{n+1}$  (para condição de Neumann em  $x=0$ ) e/ou entre  $c_N^{n+1}$  e  $c_{N-1}^{n+1}$  (no caso de condição de Neumann em  $x=1$ ).

Para obter os valores de  $c_i^{n+1}$  no método implícito, lançaremos mão do método iterativo de Gauss-Seidel. Apesar de não termos assegurada, a priori, a convergência,

verificamos que, em todas as simulações feitas, esta foi obtida. No método de Gauss Seidel a equação implícita apresentada em (60) é reescrita como

$$c_i^{n+1} \left( 1 + 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right) = c_i^n + (c_{i+1}^{n+1} + c_{i-1}^{n+1}) \left( \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right), \quad i = 2, 3, 4, \dots, N-1 \quad (61)$$

ou ainda,

$$c_i^{n+1} = \frac{c_i^n + (c_{i+1}^{n+1} + c_{i-1}^{n+1}) \left( \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right)}{1 + 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2}}, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N-1 \quad (62)$$

A equação (61), associada às condições de contorno, é empregada como uma fórmula de recorrência. Após um certo número de iterações não se observam mais alterações significativas nos valores de  $c_i^{n+1}$ . Dizemos então que a convergência foi obtida.

Neste trabalho, como critério de parada, foi estabelecido que a diferença máxima (em módulo) entre os valores obtidos para o nó central em duas iterações consecutivas deveria ser inferior a  $10^{-9}$ . Valores inferiores a este não demonstraram qualquer relevância no que tange os resultados a cada instante.

A título de ilustração, vamos comparar as soluções numéricas (esquema implícito e esquema explícito) com a solução exata para o problema

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad t > 0, \quad 0 < x < 1 \\ c &= 0, \quad t > 0, \quad x = 0 \\ c &= 0, \quad t > 0, \quad x = 1 \\ c &= \sin(\pi x), \quad t = 0, \quad 0 < x < 1 \end{aligned} \quad (63)$$

considerando  $N = 11$  (ou seja,  $\Delta x = 0,1$ ).

Neste caso teremos que

$$c_i^0 = \sin\left(\frac{\pi(i-1)}{10}\right) \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 \quad (64)$$

As tabelas abaixo mostram uma comparação entre a solução exata e resultados numéricos obtidos para os 11 nós. As duas primeiras tabelas consideram o instante de tempo 0,1 e as duas últimas consideram o instante 0,2. Os resultados numéricos foram obtidos com diversos valores de  $\Delta t$ .

Tabela 1 - Resultados para o instante  $t = 0.1$  obtidos com  $\Delta t = 0,01$  e  $\Delta x = 0,1$

$c_i^{10} =$	<b>Solução Exata</b>	<b>Método Explícito</b>	<b>Método Implícito</b>
$x = 0.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000
$x = 0.1$	0.115173056	0.1102835	0.1214524
$x = 0.2$	0.219072171	0.2098677	0.2310162
$x = 0.3$	0.301526975	0.2886726	0.3179665
$x = 0.4$	0.354466218	0.3396357	0.3737920
$x = 0.5$	0.372707838	0.3567783	0.3930282
$x = 0.6$	0.354466218	0.3396357	0.3737920
$x = 0.7$	0.301526975	0.2886726	0.3179665
$x = 0.8$	0.219072171	0.2098677	0.2310162
$x = 0.9$	0.115173056	0.1102835	0.1214524
$x = 1.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000

Tabela 2 - Resultados para o instante  $t = 0.1$  obtidos com  $\Delta t = 0,001$  e  $\Delta x = 0,1$

$c_i^{100} =$	<b>Solução Exata</b>	<b>Método Explícito</b>	<b>Método Implícito</b>
$x = 0.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000
$x = 0.1$	0.115173056	0.1155501	0.1166627
$x = 0.2$	0.219072171	0.2197893	0.2219056
$x = 0.3$	0.301526975	0.3025141	0.3054268
$x = 0.4$	0.354466218	0.3556266	0.3590507
$x = 0.5$	0.372707838	0.3739280	0.3775283
$x = 0.6$	0.354466218	0.3556266	0.3590507
$x = 0.7$	0.301526975	0.3025141	0.3054268
$x = 0.8$	0.219072171	0.2197893	0.2219056
$x = 0.9$	0.115173056	0.1155501	0.1214524
$x = 1.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000

Por que alguém usaria um esquema implícito? A resposta vem com a tabela abaixo, onde o método explícito passou a apresentar resultados sem sentido.

Tabela 3 - Resultados para o instante  $t = 0.2$  obtidos com  $\Delta t = 0,01$  e  $\Delta x = 0,1$

$C_i^{20} =$	Solução Exata	Método Explícito	Método Implícito
$x = 0.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000
$x = 0.1$	0.042925900	-1.7906235	0.0477342
$x = 0.2$	0.081649915	3.5968977	0.0907959
$x = 0.3$	0.112381467	-4.8145433	0.1249698
$x = 0.4$	0.132112338	5.9687654	0.1469108
$x = 0.5$	0.138911133	-6.0478396	0.1544712
$x = 0.6$	0.132112338	5.9687654	0.1469108
$x = 0.7$	0.112381467	-4.8145433	0.1249698
$x = 0.8$	0.081649915	3.5968977	0.0907959
$x = 0.9$	0.042925900	-1.7906235	0.0477342
$x = 1.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000

Se diminuíssemos o intervalo de tempo, teríamos:

Tabela 4 - Resultados para o instante  $t = 0.2$  obtidos com  $\Delta t = 0,0001$  e  $\Delta x = 0,1$

$C_i^{2000} =$	Solução Exata	Método Explícito	Método Implícito
$x = 0.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000
$x = 0.1$	0.042925900	0.0435844	0.0436680
$x = 0.2$	0.081649915	0.0829024	0.0830614
$x = 0.3$	0.112381467	0.1141053	0.1143242
$x = 0.4$	0.132112338	0.1341388	0.1343961
$x = 0.5$	0.138911133	0.1410419	0.1413125
$x = 0.6$	0.132112338	0.1341388	0.1343961
$x = 0.7$	0.112381467	0.1141053	0.1143242
$x = 0.8$	0.081649915	0.0829024	0.0830614
$x = 0.9$	0.042925900	0.0435844	0.0436680
$x = 1.0$	0.000000000	0.00000000	0.00000000

Agora, façamos uma simulação extrema com apenas 3 nós. Neste caso haverá apenas uma incógnita, visto que os nós 1 e 3 correspondem ao contorno. No caso explícito teremos

$$\frac{c_2^{n+1} - c_2^n}{\Delta t} = \frac{c_3^n - 2c_2^n + c_1^n}{\Delta x^2} \Rightarrow c_2^{n+1} = c_2^n \left( 1 - 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right) \quad (65)$$

Enquanto, no caso implícito, teremos

$$c_2^{n+1} = \frac{c_2^n + (c_3^{n+1} + c_1^{n+1}) \left( \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right)}{1 + 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2}} \Rightarrow c_2^{n+1} = \frac{c_2^n}{1 + 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2}} \quad (66)$$

Levando em conta a condição inicial dada, teremos que  $c_2^0 = 1$ . Assim sendo, lançando mão desta discretização bastante grosseira, fica fácil ver que a escolha de  $\Delta t$  e de  $\Delta x$  não é livre no método explícito.

A partir das expressões acima temos que

$$c_2^{n+1} = c_2^n \left( 1 - 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right) \Rightarrow c_2^{n+1} = c_2^0 \left( 1 - 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \right)^{n+1} \rightarrow \text{EXPLÍCITO} \quad (67)$$

$$c_2^{n+1} = \frac{c_2^n}{1 + 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2}} \Rightarrow c_2^{n+1} = c_2^0 \left( \frac{1}{1 + 2 \frac{\Delta t}{\Delta x^2}} \right)^{n+1} \rightarrow \text{IMPLÍCITO} \quad (68)$$

No caso em questão  $\Delta x = 1/2$  e  $c_2^0 = 1$ . Assim,

$$\begin{aligned} c_2^{n+1} &= (1 - 8\Delta t)^{n+1} \rightarrow \text{EXPLÍCITO} \\ c_2^{n+1} &= \left( \frac{1}{1 + 8\Delta t} \right)^{n+1} \rightarrow \text{IMPLÍCITO} \end{aligned} \quad (69)$$

Quando  $t \rightarrow \infty$  (ou seja,  $n \rightarrow \infty$ ),  $c_2^n$  deve ser nulo. Isso se observa nos dois métodos, desde que  $\Delta t < 1/8$ . Caso  $\Delta t \geq 1/8$  apenas o método implícito fornecerá um resultado consistente. Se  $\Delta t = 1/8$  o método explícito fornecerá como resultado um valor nulo para todos os  $c_2^n$ , com  $n > 0$ , o que é inconsistente.

Este resultado ilustra a condição de estabilidade de Von Neumann para o esquema explícito. Essa condição estabelece que, para a estabilidade do método explícito, é necessário e suficiente (no caso do problema aqui em estudo) que

$$\frac{\Delta t}{\Delta x^2} < \frac{1}{2} \tag{70}$$

O método implícito é incondicionalmente estável [15].



## 4 – A TRANSFORMADA DE KIRCHHOFF

A Transformada de Kirchhoff é uma ferramenta amplamente utilizada para auxiliar na descrição de problemas de transferência de calor em que a condutividade térmica depende da temperatura [16-26].

A transferência molecular de massa e a transferência de calor são fenômenos matematicamente análogos e, por isso, vamos empregar esta ferramenta aqui, para as situações onde a dependência do coeficiente de difusão com a concentração deva ser levada em conta.

Seja a função real  $A = \hat{A}(\theta)$ , com domínio real, com as seguintes propriedades

$$\begin{aligned} A = \hat{A}(\theta) > 0, \quad \text{para todo } \theta \\ A = \hat{A}(\theta) < \infty, \quad \text{para todo } \theta \text{ tal que } |\theta| < \infty \end{aligned} \quad (71)$$

e seja a função  $\theta = \hat{\theta}(x_1, x_2, \dots, x_K)$ . A Transformada de Kirchhoff surge como uma ferramenta para construção da função  $\Phi$  tal que

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_k^2} = \alpha \frac{\partial}{\partial x_k} \left( A \frac{\partial \theta}{\partial x_k} \right), \quad A = \hat{A}(\theta) > 0, \quad \alpha = \text{constante} \neq 0 \quad (72)$$

Desta forma, definimos (Transformada de Kirchhoff) a função  $\Phi$ ,  $\Phi = \hat{\Phi}(x_1, x_2, \dots, x_K)$ , como

$$\Phi = \hat{\Phi}(\theta) = \alpha \int_a^\theta \hat{A}(\xi) d\xi, \quad \alpha = \text{constante} \neq 0 \quad (73)$$

onde "a" é uma constante definida de forma conveniente. Em geral, usamos  $a = 0$  (desde que a função  $A = \hat{A}(\theta)$  seja definida para  $\theta = 0$ ).

Uma vez que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} = \alpha \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \int_a^\theta \hat{A}(\xi) d\xi \right) \quad (74)$$

podemos escrever que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} = \alpha \hat{A}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x_k} \quad (75)$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_k^2} = \alpha \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \hat{A}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x_k} \right) \quad (76)$$

Assim, o primeiro objetivo associado ao uso da Transformada de Kirchhoff fica demonstrado (foi alcançado).

Uma questão fundamental para o uso da Transformada de Kirchhoff envolve a sua inversibilidade. Em outras palavras, para usar a Transformada de Kirchhoff, é preciso assegurar uma relação biunívoca entre  $\theta$  e  $\Phi$ .

Quando existir uma constante positiva  $\varepsilon$  tal que

$$A = \hat{A}(\theta) \geq \varepsilon > 0 \quad \text{para todo } \theta \quad (77)$$

a inversibilidade é assegurada e, dessa forma, o conhecimento de  $\Phi$  para quaisquer  $x_1, x_2, \dots$  assegura o conhecimento de  $\theta$  para quaisquer  $x_1, x_2, \dots$  permitindo que um problema, originalmente formulado em termos de  $\theta$ , seja resolvido em termos de  $\Phi$  (e vice-versa).

Para demonstrar este resultado, iniciamos tomando um valor qualquer para  $\theta$ , por exemplo  $\theta = \theta_0$  ao qual estará associado um valor  $\Phi = \Phi_0$  da função  $\Phi$ . Em outras palavras,

$$\Phi_0 = \alpha \int_a^{\theta_0} \hat{A}(\xi) d\xi \quad (78)$$

Uma vez que  $\hat{A}(\theta)$  é limitada superiormente e inferiormente no intervalo  $(a, \theta_0)$ , temos assegurada a existência de  $\Phi_0$  ( $-\infty < \Phi_0 < \infty$ ).

A questão agora é demonstrar que, para qualquer  $\Phi_0$  dado, existe um  $\theta_0$  associado. Uma vez que a derivada de  $\Phi$  com relação a  $\theta$  é dada pela função  $A$  e é sempre positiva e limitada inferiormente,  $\Phi$  é uma função contínua e estritamente crescente de  $\theta$ , com a propriedade

$$\begin{aligned} \lim_{\theta \rightarrow \infty} \Phi &= \lim_{\theta \rightarrow \infty} \int_a^{\theta} \alpha \hat{A}(\xi) d\xi \rightarrow \text{integral divergente} \\ \lim_{\theta \rightarrow -\infty} \Phi &= \lim_{\theta \rightarrow -\infty} \int_a^{\theta} \alpha \hat{A}(\xi) d\xi \rightarrow \text{integral divergente} \end{aligned} \quad (79)$$

Desta forma, para qualquer  $\Phi_0$  dado, haverá um (e somente um)  $\theta_0$  associado.

Apesar de explicitamente demonstrado, vamos considerar uma situação onde  $\hat{A}(\theta)$  é positiva e não é limitada inferiormente por um número positivo. Consideremos que

$$A = \hat{A}(\theta) = \exp(-\alpha\theta), \quad \alpha > 0 \quad (80)$$

Neste caso

$$\Phi = \hat{\Phi}(\theta) = \alpha \int_a^{\theta} e^{-\alpha\xi} d\xi = \alpha \left( -e^{-\alpha\xi} \right)_a^{\theta} = \left( e^{-\alpha a} - e^{-\alpha\theta} \right) \quad (81)$$

Assim, a integral  $\int_a^{\infty} e^{-\alpha\xi} d\xi$  converge (para o valor  $e^{-\alpha a} < \infty$ ).

Quem seria  $\theta = \theta_0$  de tal forma que  $\Phi = \Phi_0 = 2e^{-\alpha a}$ ? Em outras palavras, qual seria  $\theta = \theta_0$  (real) solução da equação abaixo?

$$2e^{-\alpha a} = e^{-\alpha a} - e^{-\alpha\theta_0} \rightarrow e^{-\alpha a} = -e^{-\alpha\theta_0} \quad (82)$$

Resposta: não há qualquer valor real possível para  $\theta_0$  que satisfaça à equação. Isso demonstra a importância das restrições impostas sobre a função  $A = \hat{A}(\theta)$ .

É importante ressaltar que não há qualquer restrição sobre a continuidade da função  $A = \hat{A}(\theta)$ . Assim sendo, o uso de funções contínuas por partes (em particular as funções constantes por partes) é permitido.

Um dos grandes problemas associados ao uso da Transformada de Kirchhoff está associado à dificuldade de obtenção de sua inversa. A função  $A = \hat{A}(\theta)$  pode representar, por exemplo, a condutividade térmica de um certo material ou o coeficiente de difusão envolvido num dado processo de transferência de massa. Assim, além de ser necessário trabalhar com  $A = \hat{A}(\theta)$  dentro de uma precisão realística é necessário ter um acesso fácil e direto à inversa da Transformada de Kirchhoff.

Em outras palavras, é fácil obter  $\Phi$  como função de  $\theta$ . Mas é preciso tornar fácil a obtenção de  $\theta$  como função de  $\Phi$ .

Um procedimento bastante eficaz para atingir estas metas consiste em supor que  $A = \hat{A}(\theta)$  seja uma função constante por partes de  $\theta$ .

#### 4.1 – O emprego de uma função constante por partes

Vamos imaginar que  $A = \hat{A}(\theta)$  tenha sido obtido a partir de experimentos. Resultados experimentais são sempre discretos. Por vezes, a partir de uma aproximação (geralmente com o auxílio do método dos mínimos quadrados), podemos obter uma função contínua representante de  $A = \hat{A}(\theta)$ , como sugere a figura a seguir.

Os pontos em azul seriam os resultados experimentais. Essa mesma função poderia ter sido aproximada por uma função linear por partes, como sugere a figura a seguir.

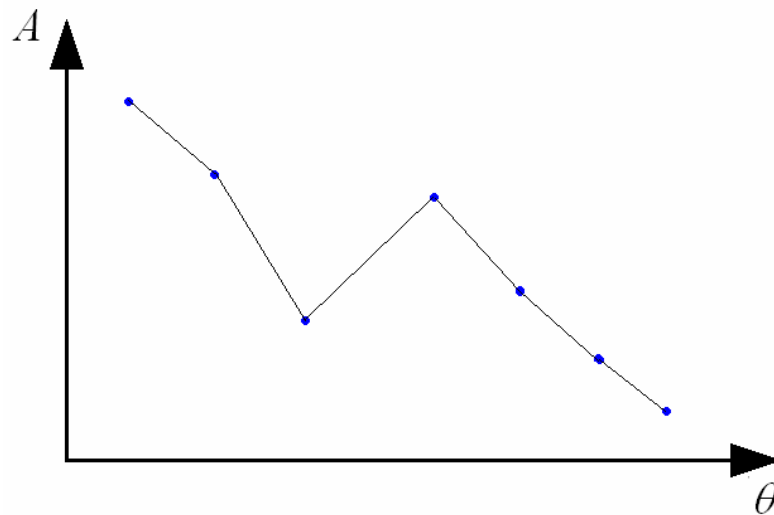


Figura 7 - Resultados experimentais e uma curva contínua, linear por partes, aproximando a função.

Ou por uma função constante por partes, como sugere a figura a seguir.

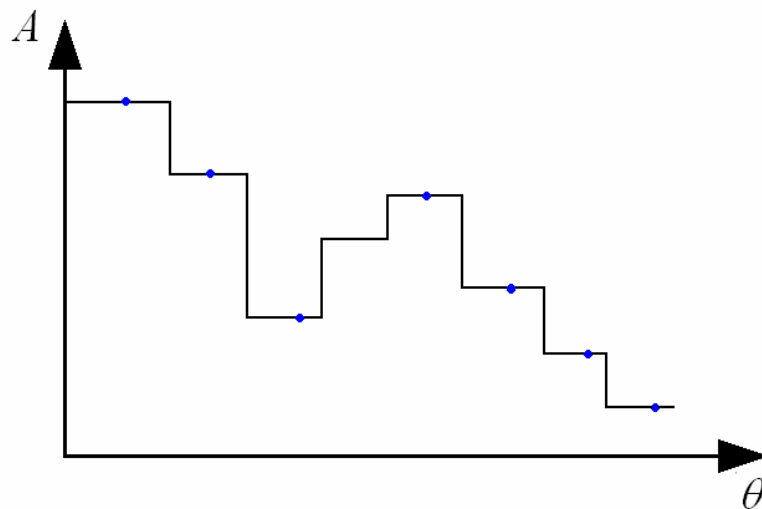


Figura 8 – Resultados experimentais e uma função constante por partes, aproximando a função.

Todas as aproximações ilustradas nas figuras anteriores são válidas. No entanto, quando se constrói uma curva a partir de pontos esparsos e do método dos mínimos quadrados é possível encontrar funções para as quais a inversão da Transformada de Kirchhoff seja

muito complicada. O mesmo se pode afirmar para a aproximação contínua linear por partes, cuja inversão costuma ser complicada.

Já a aproximação constante por partes apresenta duas vantagens incontestáveis:

- 1) sempre admite inversão analítica em forma fechada (será mostrado mais adiante) e
- 2) não tem limite de precisão, desde que se possuam pontos suficientes para utilizar.

Esses argumentos foram fundamentais para, neste trabalho, se optar por representar a função  $A = \hat{A}(\theta)$  como uma função constante por partes.

Se levarmos em conta que  $A = \hat{A}(\theta)$  representa um coeficiente de difusão e que  $\theta$  representa uma temperatura absoluta ou uma concentração, a função  $A = \hat{A}(\theta)$  terá a seguinte forma:

$$A = \hat{A}(\theta) = \begin{cases} A_1 & \text{para } 0 \leq \theta \leq \theta_1, \quad \theta_1 > 0 \\ A_i & \text{para } \theta_i \geq \theta > \theta_{i-1}, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N-1 \\ A_N & \text{para } \theta > \theta_{N-1} \end{cases} \quad (83)$$

já que  $\theta$  só faz sentido quando não negativo.

No entanto, para evitar que se trabalhe com restrições matemáticas, vamos considerar que a função  $A = \hat{A}(\theta)$  terá a seguinte forma

$$A = \hat{A}(\theta) = \begin{cases} A_1 & \text{para } \theta \leq \theta_1 \\ A_i & \text{para } \theta_i \geq \theta > \theta_{i-1}, \quad i = 2, 3, 4, \dots, N-1 \\ A_N & \text{para } \theta > \theta_{N-1} \end{cases} \quad (84)$$

possibilitando que  $\theta$  assumam valores em toda a reta. Assim, quando  $\theta$  tiver significado físico apenas se for não negativo, um valor negativo indicará uma falha do modelo matemático ou erro no esquema de simulação.

Esta equação é ilustrada nos diagramas a seguir, para um caso onde  $N = 2$ , onde a função  $A = \hat{A}(\theta)$  é dada por

$$A = \hat{A}(\theta) = \begin{cases} A_1 & \text{para } \theta \leq \theta_1 \\ A_2 & \text{para } \theta > \theta_1 \end{cases} \quad (85)$$

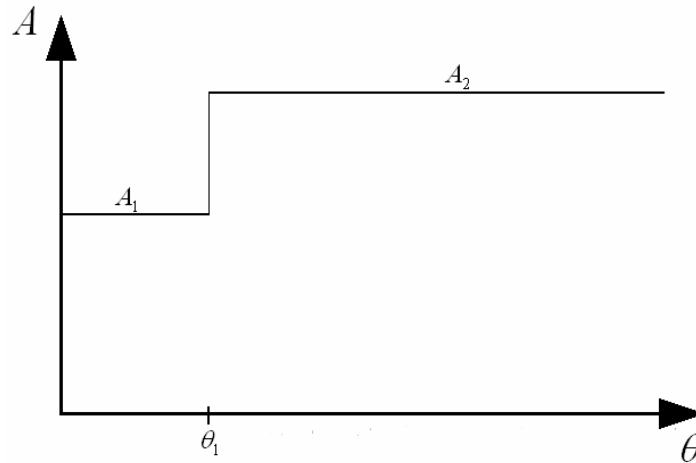


Figura 9 – Uma aproximação constante por partes com apenas 2 degraus.

Utilizando  $a = 0$ , a função  $\Phi$  é dada por

$$\Phi = \frac{1}{2} \left\{ (A_1 + A_2)\theta + (A_1 - A_2)(|\theta - \theta_1| - \theta_1) \right\} \quad (86)$$

sendo sua inversa é então dada por

$$\theta = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} \right) \Phi + \left( \frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_1} \right) (|\Phi - A_2\theta_1| - A_2\theta_1) \right\} \quad (87)$$

Para um caso onde  $N = 10$ , onde a função  $A = \hat{A}(\theta)$  é dada por

$$A = \hat{A}(\theta) = \begin{cases} A_1 & \text{para } \theta \leq \theta_1 \\ A_2 & \text{para } \theta_2 \geq \theta > \theta_1 \\ A_3 & \text{para } \theta_3 \geq \theta > \theta_2 \\ A_4 & \text{para } \theta_4 \geq \theta > \theta_3 \\ A_5 & \text{para } \theta_5 \geq \theta > \theta_4 \\ A_6 & \text{para } \theta_6 \geq \theta > \theta_5 \\ A_7 & \text{para } \theta_7 \geq \theta > \theta_6 \\ A_8 & \text{para } \theta_8 \geq \theta > \theta_7 \\ A_9 & \text{para } \theta_9 \geq \theta > \theta_8 \\ A_{10} & \text{para } \theta > \theta_9 \end{cases} \quad (88)$$

teríamos o seguinte diagrama  $A$  versus  $\theta$

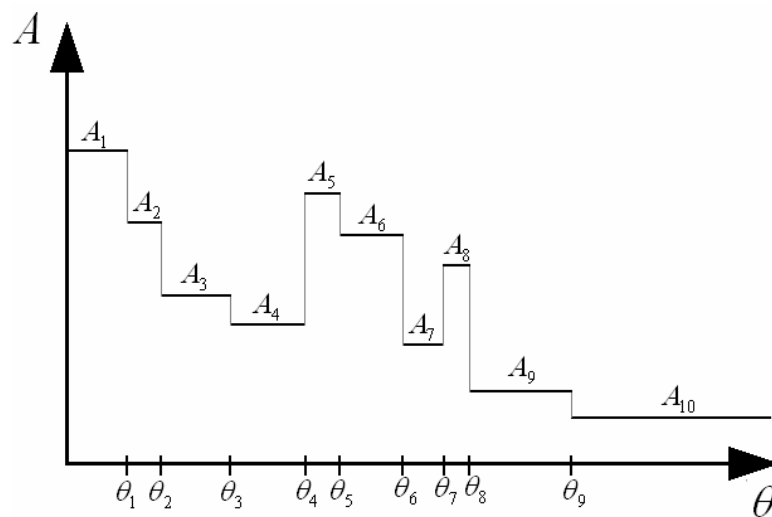


Figura 10 – Uma aproximação constante por partes com 10 degraus.

Apesar de aparentemente complexo, a representação da função  $\Phi$  e da sua inversa são facilmente obtidas a partir de fórmulas analíticas em forma fechada.

Em particular, considerando (sem perda de generalidade e por conveniência)  $a = 0$  teremos, para qualquer  $N \geq 2$ , as seguintes relações

$$\Phi = \frac{1}{2} \left\{ (A_1 + A_N) \theta + \sum_{i=2}^N (A_i - A_{i-1}) (|\theta - \theta_{i-1}| - \theta_{i-1}) \right\} \quad (89)$$

e



$$\theta = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_N} \right) \Phi + \sum_{i=2}^N \left( \frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_{i-1}} \right) \left( |\Phi - \Phi_{i-1}| - \Phi_{i-1} \right) \right\} \quad (90)$$

onde as constantes  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_{N-1}$  são dadas por

$$\Phi_n = \sum_{j=1}^n A_j (\theta_j - \theta_{j-1}), \quad \theta_0 = 0, \quad 1 \leq n < N \quad (91)$$

A inversa poderia ser expressa então como

$$\theta = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_N} \right) \Phi + \sum_{i=2}^N \left( \frac{1}{A_i} - \frac{1}{A_{i-1}} \right) \left( \left| \Phi - \sum_{j=1}^{i-1} A_j (\theta_j - \theta_{j-1}) \right| - \sum_{j=1}^{i-1} A_j (\theta_j - \theta_{j-1}) \right) \right\} \quad (92)$$

#### 4.2 – Uma estimativa de erro

Para ilustrar a precisão associada ao uso da aproximação constante por partes, consideremos uma situação onde a função  $A = \hat{A}(\theta)$  seja conhecida (na sua forma exata), para um certo intervalo  $\theta_{MIN} \leq \theta \leq \theta_{MAX}$ . Em outras palavras, conhecemos a função

$$A = \hat{A}(\theta), \quad \theta_{MIN} \leq \theta \leq \theta_{MAX} \quad (93)$$

Consideremos então a aproximação constante por partes com as seguintes características:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \theta_{MIN} \\ \theta_{N-1} &= \theta_{MAX} \\ A_1 &= \hat{A}(\theta_{MIN}) \\ A_N &= \hat{A}(\theta_{MAX}) \\ \theta_{i+1} - \theta_i &= \Delta\theta = \text{constante} \end{aligned} \quad (94)$$

como sugerido na figura a seguir, onde é ilustrada também uma extensão para valores de  $\theta$  menores que  $\theta_{MIN}$  e maiores que  $\theta_{MAX}$ .

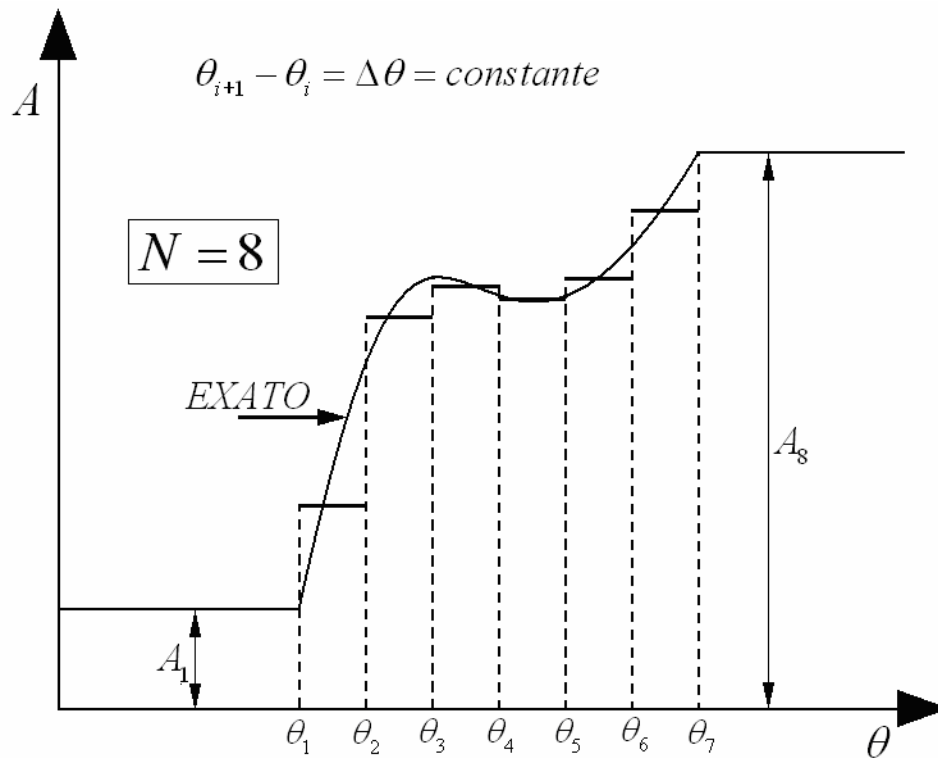


Figura 11 - A aproximação constante por partes considerada, no caso de  $\theta_{i+1} - \theta_i = \Delta\theta = \text{constante}$ .

Vamos empregar aqui a Transformada de Kirchhoff com  $\alpha=1$ . Assim, a Transformada de Kirchhoff (exata), denotada aqui por  $\Phi_{EXATA}$ , é exatamente a área sob a curva (dita exata), entre zero e  $\theta$ , sendo dada por

$$\Phi_{EXATA} = \int_0^{\theta} \hat{A}(\xi) d\xi = \int_0^{\theta_1} \hat{A}(\xi) d\xi + \int_{\theta_1}^{\theta_2} \hat{A}(\xi) d\xi + \dots + \int_{\theta_{j-1}}^{\theta} \hat{A}(\xi) d\xi \quad (95)$$

A Transformada de Kirchhoff (aproximada), obtida com a aproximação constante por partes, é a área dos retângulos entre zero e  $\theta$ , sendo dada por

$$\Phi_{APROXIMADA} = A_1\theta_1 + A_2(\theta_2 - \theta_1) + \dots + A_j(\theta - \theta_{j-1}) \quad (96)$$

Escolhendo os  $A_j$  como (valor médio)

$$A_j = \frac{1}{\theta_j - \theta_{j-1}} \int_{\theta_{j-1}}^{\theta_j} \hat{A}(\xi) d\xi = \frac{1}{\Delta\theta} \int_{\theta_{j-1}}^{\theta_j} \hat{A}(\xi) d\xi \quad (97)$$

teremos a diferença entre o valor exato e o valor aproximado da Transformada de Kirchhoff dada por

$$\Phi_{EXATA} - \Phi_{APROXIMADA} = \int_{\theta_{j-1}}^{\theta} \hat{A}(\xi) d\xi - \left( \frac{\theta - \theta_{j-1}}{\theta_j - \theta_{j-1}} \right) \int_{\theta_{j-1}}^{\theta_j} \hat{A}(\xi) d\xi \quad (98)$$

Assim sendo, para  $\theta = \theta_{j-1}$  e para  $\theta = \theta_j$  a diferença é zero. Dessa forma, a maior diferença (em valor absoluto) será atingida quando a derivada de  $\Phi_{EXATA} - \Phi_{APROXIMADA}$  com respeito a  $\theta$  for zero, dentro do intervalo aberto  $(\theta_{j-1}, \theta_j)$ . Essa derivada é dada por

$$\frac{d}{d\theta} (\Phi_{EXATA} - \Phi_{APROXIMADA}) = \hat{A}(\theta) - A_j \quad (99)$$

e, assim, o erro máximo ocorrerá quando  $\theta = \theta_*$ , sendo que  $\theta_*$  é raiz (não necessariamente única) de

$$\hat{A}(\theta_*) = A_j \quad (100)$$

Definindo o erro como

$$ERRO = |\Phi_{EXATA} - \Phi_{APROXIMADA}| \quad (101)$$

e levando em conta que o erro máximo ocorre quando  $\theta = \theta_*$ , podemos escrever que

$$ERRO_{MAX} = \left| \int_{\theta_{j-1}}^{\theta_*} \hat{A}(\xi) d\xi - (\theta_* - \theta_{j-1}) A_j \right| \quad (102)$$

Levando em conta que  $\theta_{N-1} \leq \theta_* \leq \theta_N$ , podemos concluir que

$$ERRO_{MAX} = \left| \int_{\theta_{j-1}}^{\theta_*} \hat{A}(\xi) d\xi - (\theta_* - \theta_{j-1}) A_j \right| \leq \max_{\theta_{j-1} \leq \xi \leq \theta_j} |\hat{A}(\xi) - A_j| \Delta\theta \quad (103)$$

Uma vez que a diferença entre o maior e o menor valor da função  $A = \hat{A}(\theta)$  é sempre um valor finito (limitado), então o erro decresce à medida que diminuimos  $\Delta\theta$ .

Com isso fica demonstrado que não há limite de precisão quando se usa a aproximação constante por partes. Além disso, como a implementação computacional das fórmulas é extremamente simples, podemos aumentar bastante  $N$  até reduzir o erro ao valor desejado.

É importante ressaltar que um grande erro absoluto na Transformada de Kirchhoff não representa um grande erro relativo e tampouco um grande erro na função  $\theta$  (que poderia representar uma concentração ou uma temperatura).

Muitas vezes, a Transformada de Kirchhoff apresenta valores muito grandes. Essa questão será ilustrada na próxima seção, por meio de uma comparação direta.

### 4.3 – Uma comparação explícita para um caso particular

Para apresentar uma comparação explícita, vamos nos basear numa correlação empregada para descrever a condutividade térmica do silício na faixa entre 200 e 1200 Kelvin. Esta correlação dá origem à função  $A = \hat{A}(\theta)$ , dada por

$$A = \hat{A}(\theta) = \left\{ \frac{1220}{\sqrt{\theta} (\ln \theta)} \right\}^2, \quad 200 \leq \theta \leq 1200 \quad (104)$$

Vamos considerar a função acima como sendo exata. Neste caso teremos que

$$A_1 = \left\{ \frac{1220}{\sqrt{200} (\ln 200)} \right\}^2 \quad \text{e} \quad A_N = \left\{ \frac{1220}{\sqrt{1200} (\ln 1200)} \right\}^2 \quad (105)$$

A Transformada de Kirchhoff (com  $\alpha = 1$ ) fica

$$\Phi = \hat{\Phi}(\theta) = 200 \left\{ \frac{1220}{\sqrt{200} (\ln 200)} \right\}^2 + \int_{200}^{\theta} \left\{ \frac{1220}{\sqrt{\xi} (\ln \xi)} \right\}^2 d\xi \quad \text{se } 200 \leq \theta \leq 1200 \quad (106)$$

E sua inversa é dada por

$$\theta = \exp \left( \frac{1}{\frac{1}{\ln 200} + \frac{1}{(\ln 200)^2} - \frac{\Phi}{1220^2}} \right) \quad (107)$$

As tabelas a seguir apresentam os resultados obtidos para  $N = 11$  (tabela 5) e para  $N = 31$  (tabela 6). Consideramos, em cada tabela, dezessete valores para  $\theta$  (entre 200 e 1200). Para cada um desses valores calculamos a Transformada de Kirchhoff exata e também a aproximada para avaliar o erro relativo.

Tabela 5 - O erro relativo na transformação de Kirchhoff (2ª coluna), a aproximação obtida para  $\theta$  (3ª coluna) e o erro relativo para  $\theta$  (4ª coluna), obtido com  $N = 11$ .

$\theta$	$\left  \frac{\Phi_{EXATO} - \Phi_{APROX}}{\Phi_{EXATO}} \right $	$\theta_{APROX}$	$\left  \frac{\theta - \theta_{APROX}}{\theta} \right $
200.00	0.000%	200.00	0.000%
250.00	2.521%	241.88	3.250%
300.00	0.697%	296.69	1.104%
350.00	0.788%	344.97	1.437%
400.00	0.465%	396.19	0.954%
450.00	0.308%	446.88	0.693%
500.00	0.303%	496.30	0.739%
550.00	0.118%	548.30	0.309%
600.00	0.201%	596.66	0.557%
650.00	0.028%	649.47	0.081%
700.00	0.134%	697.12	0.412%
750.00	0.024%	749.43	0.076%
800.00	0.088%	797.64	0.295%
900.00	0.056%	898.20	0.200%

1000.00	0.032%	998.79	0.121%
1100.00	0.014%	1099.39	0.056%
1200.00	0.000%	1200.00	0.000%

Tabela 6 - O erro relativo na transformação de Kirchhoff (2ª coluna), a aproximação obtida para  $\theta$  (3ª coluna) e o erro relativo para  $\theta$  (4ª coluna), obtido com  $N = 31$ .

$\theta$	$\left  \frac{\Phi_{EXATO} - \Phi_{APROX}}{\Phi_{EXATO}} \right $	$\theta_{APROX}$	$\left  \frac{\theta - \theta_{APROX}}{\theta} \right $
200.00	0.000%	200.00	0.000%
250.00	0.241%	249.21	0.318%
300.00	0.054%	299.74	0.087%
350.00	0.079%	349.49	0.145%
400.00	0.040%	399.67	0.083%
450.00	0.031%	449.68	0.071%
500.00	0.028%	499.66	0.067%
550.00	0.012%	549.82	0.032%
600.00	0.019%	599.68	0.053%
650.00	0.003%	649.95	0.008%
700.00	0.013%	699.72	0.040%
750.00	0.002%	749.95	0.007%
800.00	0.009%	799.77	0.029%
900.00	0.006%	899.82	0.020%
1000.00	0.003%	999.88	0.012%
1100.00	0.001%	1099.94	0.006%
1200.00	0.000%	1200.00	0.000%

47

O valor aproximado para  $\theta$ , denotado aqui por  $\theta_{APROX}$ , foi obtido a partir da equação abaixo (inversão da Transformada de Kirchhoff), empregando os valores aproximados obtidos para a função  $\Phi$ .

$$\theta_{APROX} = \exp \left( \frac{1}{\frac{1}{\ln 200} + \frac{1}{(\ln 200)^2} - \frac{\Phi_{APROX}}{1220^2}} \right) \quad (108)$$

É importante ressaltar que uma aproximação por partes não envolve os erros decorrentes de ajustes de curvas (polinomiais ou exponenciais).

## 5 – COEFICIENTE DE DIFUSÃO DEPENDENTE DA CONCENTRAÇÃO

### 5.1 A Transformada de Kirchoff no contexto de transferência de massa

Vamos considerar a Transformada de Kirchoff, no contexto de transferência de massa, definida da seguinte forma

$$\Phi = \hat{\Phi}(c) = \frac{1}{D_0} \int_0^c \hat{D}(\lambda) d\lambda, \quad D = \hat{D}(c) \quad (109)$$

onde a constante  $D_0$  poderia representar, por exemplo, o coeficiente de difusão para o caso da concentração ser nula (mas não necessariamente). Em outras palavras  $D_0 = \hat{D}(0)$ .

É fácil constatar que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{D_0} \int_0^c \hat{D}(\lambda) d\lambda = \frac{D}{D_0} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (110)$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (111)$$

O mesmo se aplica às derivadas com respeito a  $y$  e a  $z$ .

Além disso, temos que

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{D_0} \int_0^c \hat{D}(\lambda) d\lambda = \frac{D}{D_0} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (112)$$

Desta forma, podemos escrever

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{D_0}{D} \frac{\partial \Phi}{\partial t} \\
\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) &= D_0 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \\
\frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial c}{\partial y} \right) &= D_0 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \\
\frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right) &= D_0 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}
\end{aligned} \tag{113}$$

e, assim, representar a equação da difusão na seguinte forma

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \tag{114}$$

onde o coeficiente de difusão  $D$  é, a partir de agora, tratado também como uma função de  $\Phi$ . A relação funcional inversível entre o coeficiente de difusão  $D$  e a função  $\Phi$  é garantida desde que exista uma constante positiva  $\varepsilon$  tal que

$$D = \hat{D}(c) \geq \varepsilon > 0 \tag{115}$$

para qualquer  $c$ .

Na seção anterior foi apresentada uma aproximação constante por partes que oferece uma forma simples e confiável para a obtenção de  $\Phi$  como função de  $c$  e de  $c$  como função de  $\Phi$ , sem limite de precisão.

Com o uso da Transformada de Kirchhoff, a única não linearidade restante será aquela associada ao coeficiente de difusão (que aparece no termo transiente da equação diferencial).

Este fato nos induz a trabalhar sempre com a aproximação constante por partes.

## 5.2 – A aproximação constante por partes

Adequando os resultados da seção anterior, vamos considerar que



$$D = \hat{D}(c) = \begin{cases} D_1 & \text{para } c \leq c_1 \\ D_i & \text{para } c_i \geq c > c_{i-1}, \quad 1 < i < N \\ D_N & \text{para } c > c_{N-1} \end{cases} \quad (116)$$

onde  $D_1, D_2, D_3, \dots, D_{N-1}, D_N$  e  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_{N-1}$  são constantes positivas.

Com a aproximação acima a Transformada de Kirchhoff é dada por

$$\Phi = \begin{cases} \frac{D_1}{D_0}c, & \text{se } c \leq c_1 \\ \frac{1}{D_0}\{D_2(c - c_1) + D_1c_1\}, & \text{se } c_2 \geq c > c_1 \\ \text{-----} \\ \frac{1}{D_0}\{D_N(c - c_{N-1}) + D_{N-1}(c_{N-1} - c_{N-2}) + \\ \dots + D_2(c_2 - c_1) + D_1c_1\}, & \text{se } c > c_{N-1} \end{cases} \quad (117)$$

A relação (117) pode ser reescrita como

$$\Phi = \frac{1}{2D_0}(D_1 + D_N)c + \frac{1}{2D_0} \left( \sum_{i=2}^N (D_i - D_{i-1})(|c - c_{i-1}| - c_{i-1}) \right) \quad (118)$$

Definindo as constantes não negativas  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_{N-1}$  como

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^i \frac{D_j}{D_0}(c_j - c_{j-1}), \quad 1 \leq i \leq N-1, \quad c_0 = 0 \quad (119)$$

a inversa da Transformada de Kirchhoff é dada, explicitamente, por

$$c = \frac{D_0}{2} \left\{ \left( \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_N} \right) \Phi + \sum_{i=2}^N \left( \frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_{i-1}} \right) (|\Phi - \Phi_{i-1}| - \Phi_{i-1}) \right\} \quad (120)$$

A relação (120) é válida para qualquer aproximação constante por partes. Assim sendo, é completamente geral.

Por exemplo, se  $N = 2$ , teremos [18]

$$D = \hat{D}(c) = \begin{cases} D_1 & \text{para } c \leq c_1 \\ D_2 & \text{para } c > c_1 \end{cases} \quad (121)$$

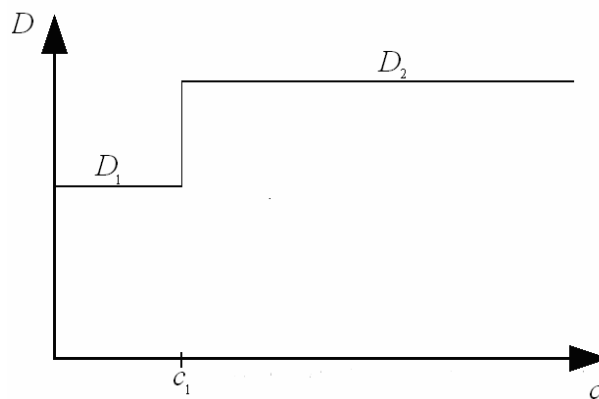


Figura 12 – Uma aproximação com 2 degraus ( $N = 2$ ).

Nesse caso teremos que

$$\Phi = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{D_1}{D_0} + \frac{D_2}{D_0} \right) c + \left( \frac{D_2}{D_0} - \frac{D_1}{D_0} \right) (|c - c_1| - c_1) \right\} \quad (122)$$

enquanto a inversa é dada por

$$c = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{D_0}{D_1} + \frac{D_0}{D_2} \right) \Phi + \left( \frac{D_0}{D_2} - \frac{D_0}{D_1} \right) \left( \left| \Phi - \frac{D_1}{D_0} c_1 \right| - \frac{D_1}{D_0} c_1 \right) \right\} \quad (123)$$

Por exemplo, quando  $N = 8$ , teremos um resultado análogo àquele apresentado na equação (88) e na figura 10.

$$D = \hat{D}(c) = \begin{cases} D_1 & \text{for } c \leq c_1 \\ D_2 & \text{for } c_2 \geq c > c_1 \\ D_3 & \text{for } c_3 \geq c > c_2 \\ D_4 & \text{for } c_4 \geq c > c_3 \\ D_5 & \text{for } c_5 \geq c > c_4 \\ D_6 & \text{for } c_6 \geq c > c_5 \\ D_7 & \text{for } c_7 \geq c > c_6 \\ D_8 & \text{for } c > c_7 \end{cases} \quad (124)$$

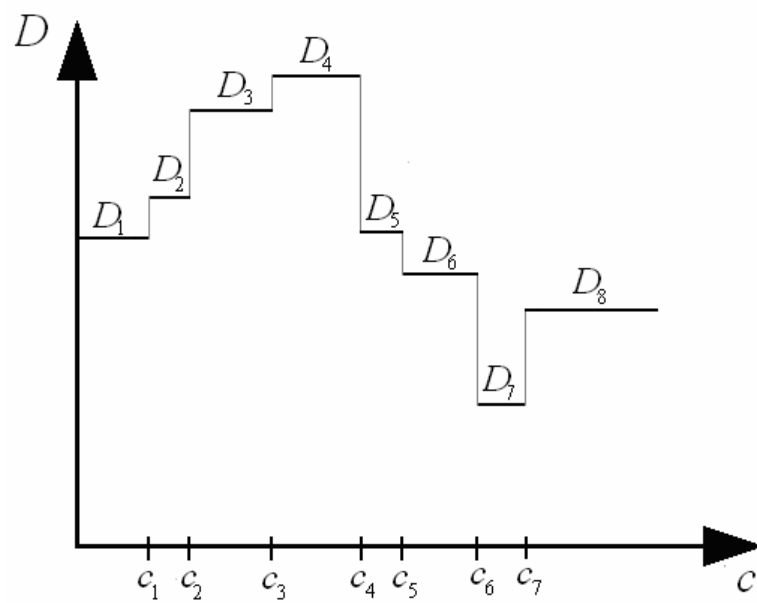


Figura 13 – Uma aproximação com 8 degraus ( $N = 8$ ).

## 6 – O ESQUEMA NUMÉRICO PROPOSTO

Nesta seção apresentaremos um algoritmo semi-implícito para a simulação numérica, via diferenças finitas, da equação da difusão com coeficiente de difusão dependente da concentração.

O emprego da Transformada de Kirchhoff permite que avancemos do instante  $t^n$  até o instante  $t^{n+1}$  considerando o termo  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2}$  calculado no instante  $t^{n+1}$ .

A única quantidade que será calculada no instante de tempo  $t^n$  será o coeficiente de difusão  $D$ .

O algoritmo semi-implícito para avançar do instante  $t^n$  ao instante  $t^{n+1}$  pode ser sumarizado da seguinte forma

$$\frac{\Phi^{n+1} - \Phi^n}{D^n \Delta t} = \left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right]^{n+1} \quad (125)$$

onde o índice superior  $n$  indica que a quantidade é calculada no instante  $t^n$ .

Na equação acima  $D^n$  é uma função de  $\Phi^n$ . Assim sendo, a aproximação no instante  $t^{n+1}$  é obtida a partir de um problema linear, especialmente quando temos condições de contorno do tipo Dirichlet e/ou Neumann.

Empregando um esquema de diferenças finitas centradas, a equação (125) fica

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_{i,j,k}^{n+1} - \Phi_{i,j,k}^n}{D^n \Delta t} &= \\ &= \frac{\Phi_{i-1,j,k}^{n+1} - 2\Phi_{i,j,k}^{n+1} + \Phi_{i+1,j,k}^{n+1}}{(\Delta x)^2} + \frac{\Phi_{i,j-1,k}^{n+1} - 2\Phi_{i,j,k}^{n+1} + \Phi_{i,j+1,k}^{n+1}}{(\Delta y)^2} + \frac{\Phi_{i,j,k-1}^{n+1} - 2\Phi_{i,j,k}^{n+1} + \Phi_{i,j,k+1}^{n+1}}{(\Delta z)^2} \end{aligned} \quad (126)$$

onde  $\Phi_{i,j,k}^n$  representa a aproximação para  $\Phi$  no ponto espacial  $(x_i, y_j, z_k)$  no instante  $t^n$ . As coordenadas espaciais são dadas por

$$x_i = (i-1)\Delta x; \quad y_j = (j-1)\Delta y; \quad z_k = (k-1)\Delta z \quad (127)$$

E o tempo  $t^n$  é dado por

$$t^n = n\Delta t \quad (128)$$

A equação (126) deve ser satisfeita em qualquer ponto  $(x_i, y_j, z_k)$  que não esteja na fronteira.

A equação (126) representa um esquema semi-implícito uma vez que o coeficiente de difusão é calculado no instante  $t^n$  e não no instante  $t^{n+1}$ .

Uma vez conhecido  $\Phi_{i,j,k}^n$ , a concentração  $c_{i,j,k}^n$  é obtida diretamente da inversa da Transformada de Kirchhoff. Fica claro que  $c_{i,j,k}^n$  representa a concentração no ponto especial  $(x_i, y_j, z_k)$  no instante de tempo  $t^n$ .

### 6.1 – Alguns resultados unidimensionais em geometria plana

Para ilustrar o procedimento proposto e o efeito do coeficiente de difusividade dependente da concentração, consideremos o seguinte problema unidimensional (com condições de contorno de Dirichlet [14])

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad x \in (0, L), \quad t > 0 \\ D &= \hat{D}(c) = \begin{cases} D_1 = \text{constante}, & c \leq 1/2 \\ D_2 = \text{constante}, & 1/2 < c \end{cases} \\ c &= C_A \quad \text{em } x=0, \quad t > 0 \\ c &= C_B \quad \text{em } x=L, \quad t > 0 \\ c &= 0 \quad \text{para } x \in (0, L), \quad t = 0 \end{aligned} \quad (129)$$

Com o emprego da Transformada de Kirchhoff o problema (129) fica

$$\begin{aligned}
\frac{1}{D} \frac{\partial \Phi}{\partial t} &= \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}, \quad x \in (0, L), \quad t > 0 \\
D &= \tilde{D}(\Phi) = \begin{cases} D_1 = \text{constante}, & \Phi \leq \Phi_1 \\ D_2 = \text{constante}, & \Phi_1 < \Phi \end{cases} \\
\Phi &= \Phi_A \quad \text{em } x=0, \quad t > 0 \\
\Phi &= \Phi_B \quad \text{em } x=L, \quad t > 0 \\
\Phi &= 0 \quad \text{para } x \in (0, L), \quad t = 0
\end{aligned} \tag{130}$$

onde

$$\begin{aligned}
\Phi_1 &= c_1 \frac{D_1}{D_0} \\
\Phi_A &= \left( \frac{D_1 + D_2}{2D_0} \right) C_A + \left( \frac{D_1 - D_2}{2D_0} \right) \left( \left| C_A - \frac{1}{2} \right| - \frac{1}{2} \right) \\
\Phi_B &= \left( \frac{D_1 + D_2}{2D_0} \right) C_B + \left( \frac{D_1 - D_2}{2D_0} \right) \left( \left| C_B - \frac{1}{2} \right| - \frac{1}{2} \right)
\end{aligned} \tag{131}$$

Neste caso o esquema numérico é representado por (note que  $\bar{N}$  e  $N$  possuem significados diferentes)

$$\begin{aligned}
\frac{\Phi_i^{n+1} - \Phi_i^n}{D^n \Delta t} &= \frac{\Phi_{i+1}^{n+1} - 2\Phi_i^{n+1} + \Phi_{i-1}^{n+1}}{(\Delta x)^2}, \quad 1 < i < \bar{N} \\
\Phi_1^{n+1} &= \Phi_A \\
\Phi_{\bar{N}}^{n+1} &= \Phi_B \\
\Phi_i^0 &= 0, \quad 1 < i < \bar{N}
\end{aligned} \tag{132}$$

onde

$$\begin{aligned}
x_i &= (i-1)\Delta x, \quad \Delta x = \frac{L}{\bar{N}-1} \\
t^{n+1} &= t^n + \Delta t, \quad t^0 = 0
\end{aligned} \tag{133}$$

Para cada  $n \geq 0$ , o sistema (132) é linear e tem como incógnitas  $\Phi_i^{n+1}$

( $i = 2, 3, 4, \dots, \bar{N} - 1$ ). Este sistema pode ser escrito de forma mais conveniente como

$$\begin{aligned}\Phi_i^{n+1} &= \frac{(\Phi_{i+1}^{n+1} + \Phi_{i-1}^{n+1})D^n \Delta t + \Phi_i^n (\Delta x)^2}{(\Delta x)^2 + 2D^n \Delta t}, 1 < i < \bar{N} \\ \Phi_1^{n+1} &= \Phi_A \\ \Phi_{\bar{N}}^{n+1} &= \Phi_B \\ \Phi_i^0 &= 0, \quad 1 < i < \bar{N}\end{aligned}\tag{134}$$

Considerando uma condição de contorno de Neumann [14] em  $x=L$ , teremos o seguinte problema

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad x \in (0, L), \quad t > 0 \\ D &= \hat{D}(c) = \begin{cases} D_1 = \text{constante}, & c \leq 1/2 \\ D_2 = \text{constante}, & 1/2 < c \end{cases} \\ c &= C_A \quad \text{em } x=0, \quad t > 0 \\ \frac{\partial c}{\partial x} &= 0 \quad \text{em } x=L, \quad t > 0 \\ c &= 0 \quad \text{para } x \in (0, L), \quad t = 0\end{aligned}\tag{135}$$

Nesse caso, o esquema numérico fica

$$\begin{aligned}\Phi_i^{n+1} &= \frac{(\Phi_{i+1}^{n+1} + \Phi_{i-1}^{n+1})D^n \Delta t + \Phi_i^n (\Delta x)^2}{(\Delta x)^2 + 2D^n \Delta t}, 1 < i < \bar{N} \\ \Phi_1^{n+1} &= \Phi_A; \quad \Phi_{\bar{N}}^{n+1} = \Phi_{\bar{N}-1}^{n+1} \\ \Phi_i^0 &= 0, \quad 1 < i \leq \bar{N}\end{aligned}\tag{136}$$

onde as incógnitas são os  $\Phi_i^{n+1}$ .

As figuras 14 e 15 apresentam resultados obtidos com condições de contorno de Dirichlet supondo que  $D_1 = 5D_2$  e  $c_1 = 0.5$ .

Nessas figuras temos uma comparação direta entre a hipótese de coeficiente de difusão constante (onde o coeficiente de difusão foi suposto a média aritmética entre  $D_1$  e  $D_2$ ) e a aproximação constante por partes com  $N = 2$ .

Na figura 14 temos a mesma condição de contorno em  $x=0$  e em  $x=L$  ( $C_A = C_B = 1$ ) enquanto, na figura 15, as condições de contorno em  $x=0$  e em  $x=L$  são diferentes ( $C_A = 1, C_B = 0$ ).

Em ambas as figuras é fácil observar a descontinuidade na primeira derivada da concentração quando  $c = 0.5$  (nos casos em que a concentração atinge este valor). Tal fato não ocorre quando o coeficiente de difusão é suposto constante.

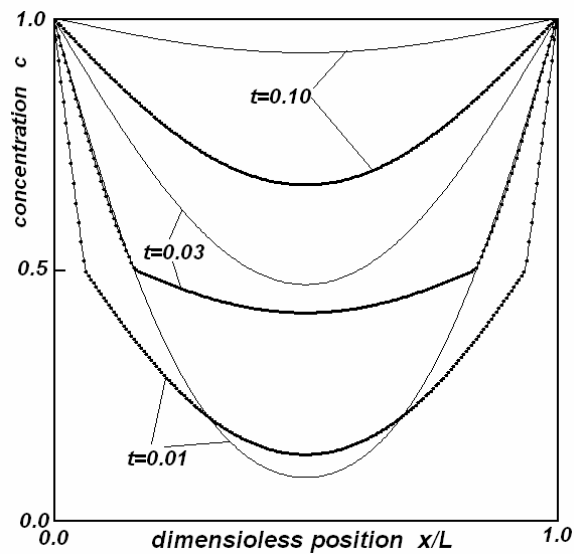


Figura 14 – A concentração  $c$  como função da posição adimensional  $x/L$  para três instantes de tempo, supondo  $C_A = C_B = 1$  e  $D_1 = 5D_2$ .

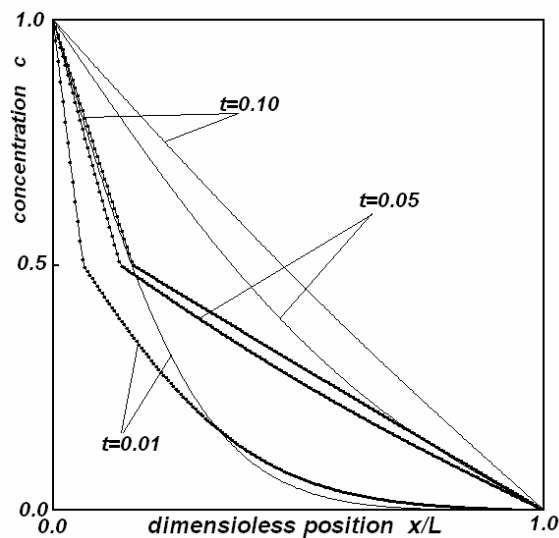


Figura 15 – A concentração  $c$  como função da posição adimensional  $x/L$  para três instantes de tempo, supondo  $C_A = 1, C_B = 0$  e  $D_1 = 5D_2$ .



Nas figuras 14, 15 e 16 as linhas finas representam o resultado obtido sob a hipótese de coeficiente de difusão constante ( $D = 3D_2 = \text{constante}$ ), enquanto as linhas com pontos consideram o coeficiente de difusão dependente da concentração. Em todos os casos o número de nós empregado na discretização foi  $\bar{N} = 201$ .

A figura 7.3 apresenta alguns resultados também considerando que  $D_1 = 5D_2$  e  $c_1 = 0.5$ , porém com uma condição de Neumann em  $x = L$ . Como nas figuras 14 e 15, é apresentada uma comparação direta entre a aproximação de coeficiente de difusão constante e uma aproximação constante por partes com  $N = 2$ .

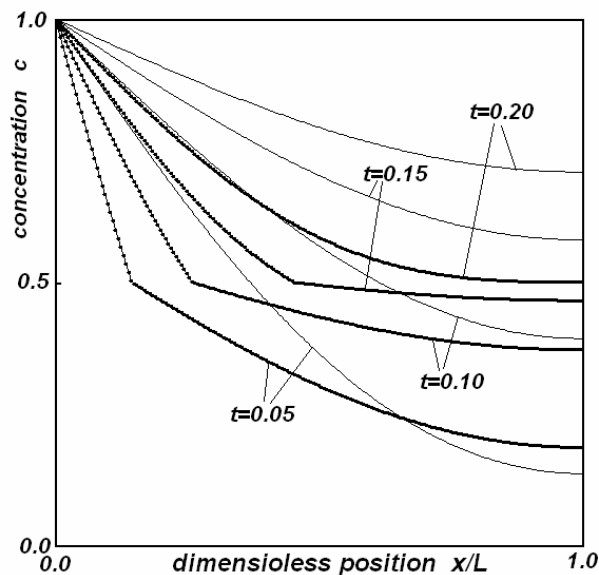


Figura 16 – A concentração  $c$  como função da posição adimensional  $x/L$  para quatro instantes de tempo, supondo  $C_A = 1$ ,  $\partial c / \partial x = 0$  em  $x = L$  e  $D_1 = 5D_2$ .

Nas figuras 7.4 e 7.5 é apresentada a concentração como função do tempo para sete posições espaciais selecionadas. Na figura 17 temos  $C_A = C_B = 1$  (como na figura 14). Na figura 18 temos  $C_A = 1$  e  $C_B = 0$ , como na figura 7.2.

As letras maiúsculas A, B, C, D, E, F e G estão associadas aos resultados obtidos com coeficiente de difusão dependente da concentração. As letras minúsculas a, b, c, d, e, f e g estão associadas aos resultados obtidos sob a hipótese de coeficiente de difusão constante ( $D = 3D_2$ ).

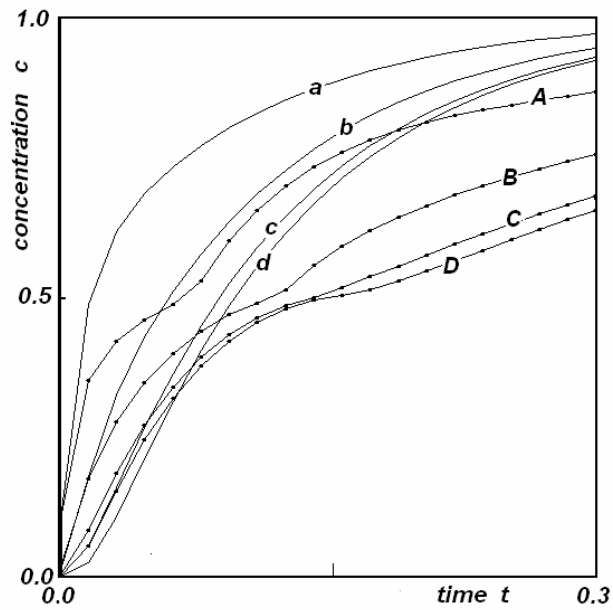


Figura 17 – A concentração  $c$  como função do tempo  $t$ , supondo  $C_A = C_B = 1$  e  $D_1 = 5D_2$ , para  $x/L = 0.875$  e  $0.125$  (A e a);  $0.75$  e  $0.25$  (B e b);  $0.625$  e  $0.375$  (C e c) e  $0.5$  (D e d).

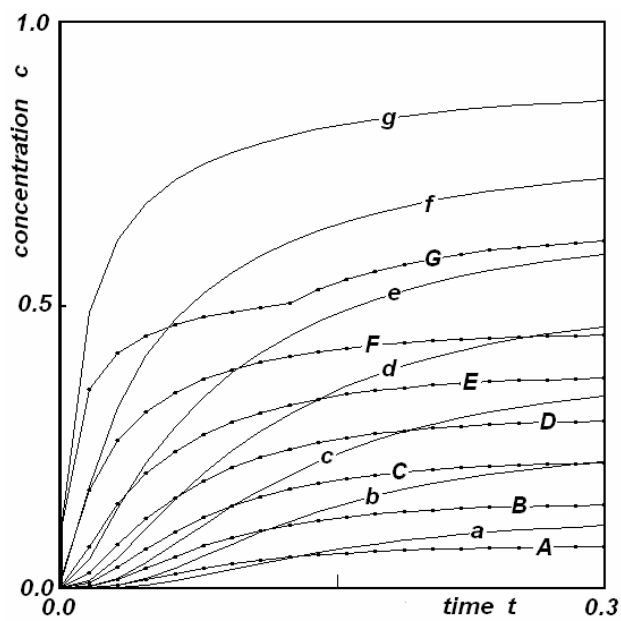


Figura 18 – A concentração  $c$  como função do tempo  $t$ , supondo  $C_A = 1$ ,  $C_B = 0$  e  $D_1 = 5D_2$ , para  $x/L = 0.875$  (A e a);  $0.75$  (B e b);  $0.625$  (C e c);  $0.5$  (D e d);  $0.375$  (E e e);  $0.25$  (F e f) e  $0.125$  (G e g).

A solução dos sistemas de equações foi feita com o auxílio de um esquema de Gauss-Seidel [15], por meio de um código FORTRAN muito simples. As figuras foram construídas com o uso de um código JAVA específico, criado pelo autor.

Nas Figuras 15 e 16 observa-se que, nos casos em que a difusão varia com a concentração e existem concentrações superiores a 0.5, quando  $c$  é maior que 0.5 a inclinação da derivada cresce bastante, uma vez que o coeficiente de difusão é pequeno para  $c > 0.5$ .

Na Fig. 17 observa-se descontinuidade na primeira derivada em todas as curvas (A, B, C, e D) em que a difusão varia com a concentração, pois todas elas passam pelo ponto no qual a concentração é igual a 0.5. Já na Fig. 18 considerando as curvas nas quais a difusão varia com a concentração, esse efeito é observado apenas na curva G, porque ela é a única que apresenta concentrações superiores a 0.5. Isso ocorre em decorrência das condições de contorno consideradas nas duas figuras.

## 7 - CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma ferramenta muito simples, eficaz e poderosa para descrever e simular a segunda lei de Fick, levando em consideração qualquer relação entre o coeficiente de difusão e a concentração.

Além de permitir a representação de qualquer dependência funcional entre o coeficiente de difusão e a concentração, o uso da aproximação constante por partes dá origem a fórmulas exatas muito simples, tanto para as transformações de Kirchhoff quanto para sua inversa, por meio de equações computacionalmente convenientes. Além disso, não há limite de precisão para essas aproximações.

A implementação computacional da aproximação da constante por partes torna-se mais interessante quando se leva em conta que não requer o uso de nenhuma função sofisticada. São necessárias apenas as operações matemáticas básicas e o cálculo do valor absoluto de um número real.

Deve ser (novamente) salientado que a metodologia considerada aqui não tem limite de precisão e é computacionalmente barata e fácil de ser implementada. Essas vantagens tornam a abordagem proposta a primeira escolha para simular problemas com coeficiente de difusão dependente da concentração.

Na verdade, o procedimento considerado neste trabalho não se restringe à segunda lei de Fick. Fenômenos transientes de transferência de calor com difusividade térmica dependente da temperatura (e condutividade térmica dependente da temperatura) podem ser simulados por meio do protocolo aqui apresentado. Além disso, qualquer equação diferencial parcial com estrutura semelhante pode ser resolvida numericamente com o auxílio das ferramentas apresentadas aqui.

Como uma primeira sugestão para trabalhos futuros, poderíamos considerar o uso de condições de contorno do tipo Robin e/ou condições de contorno de Dirichlet variáveis no tempo.

Além disso, alguns problemas transientes, modelados sob o ponto de vista da Teoria Contínua de Misturas [27,28], poderiam ser simulados com as ferramentas apresentadas neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] Fick, A., On Liquid Diffusion, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal Science, Vol. 10, 1855, pp. 30-39.
- [2] Han, C. C. and Akcasu, A. Z., Concentration dependence of Diffusion Coefficient at various Molecular weights and Temperatures, *Polymer*, Vol. 22, 1981, pp. 1165-1168.
- [3] Stokes, R. H., One-dimensional Diffusion with the Diffusion Coefficient a Linear Function of Concentration, *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 48, 1952, pp.887-892.
- [4] Gaede, H. C., Gawrisch, K., Lateral Diffusion Rates of Lipid, water and a Hydrophobic Drug in a Multilamellar Liposome, *Biophys. J.*, Vol. 85, 2003, pp. 1734-1740.
- [5] Incropera, F. P., Dewitt, D. P., Bergman, T. L. and Lavigne, A. S., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 6<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, 2007.
- [6] Slattery, J. C., *Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua*, McGraw-Hill Kogakusha 1972.
- [7] Botar, L. and Ruff, I., On the General and Special form of Fick's Second Law with Concentration-Dependent Diffusion Coefficient *Chemical Physics Letters*, Vol. 149, no. 1, 1988, pp.99-101.
- [8] Jou, D., Casas-Vazquez, J., Madureira, J. R., Vasconcellos, A. R. and Luzzi, R., High-Order Hydrodynamics: extended Fick's Law, Evolution Equation and Bobylev's Instability, *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, no. 4, 2002, pp. 1571-1584.
- [9] Van Milligen, B. P., Bons, P. D., Carreras, B. A. And Sanchez, R., On the Applicability of Fick's Law to Diffusion in Inhomogeneous Systems, *Eur. J. Phys.*, Vol. 26, no. 5, 2005, pp. 913-925.
- [10] Sasaki, T., Gunji, Y. and Iida, T., Transient Diffusion Measurements of Radon Fick's Law Confirmation, *J. Nuclear Science Technol.*, Vol. 44, no. 10, 2007, pp. 1330-1336.
- [11] Zhang, J., Wang, J. and Kong, D., Chloride Diffusivity Analysis of Existing Concrete Based on Fick's Second Law, *J. Wuhan Technol. Mater. Sci. Ed.*, Vol. 25, no. 1, 2010, pp. 142-146.
- [12] Siepmann, J. and Siepmann, F., Modeling of Diffusion Controlled Drug Delivery, *J. Control Release*, Vol. 161, no. 2, 2011, pp. 351-362.
- [13] Guenneau, S. and Puvirajesinghe, T. M., Fick's Second Law Transformed: One Path to Cloaking in Mass Diffusion, *J. R. Soc. Interface*, Vol. 10, no. 83, 2013, pp. 1-6.

- [14] John, F., *Partial Differential Equations*, 4<sup>th</sup> Edition, Springer, 1981.
- [15] Wylie, C. R., *Advanced Engineering Mathematics*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill Kogakusha, 1975.
- [16] Arpaci, V. S., *Conduction Heat Transfer*, Addison Wesley Publishing Company, 1966.
- [17] Carslaw, H. S. and Jaegger, J. C., *Conduction Heat in Solids*. Oxford Press, 1959.
- [18] Gama, R. M. S., Corrêa, E. D. and Martins-Costa, M. L., An upper bound estimate for the steady-state temperature for a class of heat conduction problems wherein the thermal conductivity is temperature dependent *International Journal of Engineering Science*, Vol. 69, 2013, pp. 77-83.
- [19] Givoli, D., Use of the Kirchhoff transformation in Finite Element Analysis. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, Vol. 3, 1993, pp. 463-477.
- [20] Nilsson, O., Mehling, H., Horn, R. Fricke, J. and Hofmann, D., Determination of the Thermal Diffusivity of Monocrystalline Silicon Carbide, *High Temperatures-High Pressures*, Vol.29, 1997, pp. 73-79.
- [21] Jaber, S., Alahmer, A., Borowski, G. and Alsaqoor, S., Optimal Mass Diffusion Transfer in Solids Using Heat Transfer Similarities, *Advances in Science and Technology Research Journal*, Vol. 13, no. 4, 2019, pp.54-59.
- [22] Afrin, N. Feng, Z. C., Zhang, Y. and Chen, J. K., Inverse estimation of front surface temperature of a locally heated plate with temperature-dependent conductivity via Kirchhoff transformation. *Int. J. Thermal Sciences*, Vol. 69, 2013, pp. 53-60.
- [23] Joyce, W., Thermal Resistance of Heat Sinks with Temperature-Dependent Conductivity,” *Solid-State Electronics*, Vol. 18, 1975, pp. 321–322.
- [24] Kim, S., A simple direct estimation of temperature-dependent thermal conductivity with Kirchhoff transformation, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, Vol. 28, 2001, pp. 537-544.
- [25] Tomatis, D., Heat Conduction in Nuclear Fuel by the Kirchhoff Transformation, *Annals Nuclear Energy*, Vol. 57, 2013, pp. 100-105.
- [26] Mierzwiczak, M. and Kolodziej, J. A., The Determination of Temperature-Dependent Thermal Conductivity as Inverse Steady Heat Conduction Problem. *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 54, 2011, pp. 790-796.
- [27] Gama, R. M. S., Costa, M. L. M. and Sampaio, R., On the Energy Balance for Continuous Mixtures, *Mech. Research Communications*, Vol. 20, no. 1, 1993, pp. 53-58.

- [28] Saldanha da Gama, R. M., A Variational Principle for the Steady-State Heat Transfer Process in a Rigid Continuous Mixture, *Math. Problems in Engineering*, Vol. 21, 2021, pp. 1-10.

## APÊNDICE 1 – SEPARAÇÃO DE VARIÁVEIS

Utilizando como motivação o problema de condução de calor unidimensional em geometria plana, vamos ilustrar aqui a técnica de separação de variáveis em conjunto com a técnica de superposição de soluções.

Estas ferramentas são válidas apenas para problemas lineares.

### A1.1 – O caso mais simples (problema fundamental)

Considere o seguinte problema (transferência de calor numa placa plana infinita com condutividade térmica e difusividade térmica constantes) cuja incógnita  $T$  representa o campo de temperaturas, função da posição  $x$  e do tempo  $t$ .

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{para } 0 < x < L \text{ e } t > 0$$

com  $\left\{ \begin{array}{l} T = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } t > 0 \\ T = 0 \quad \text{para } x = L \text{ e } t > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \text{condições de contorno}$ 

$$\left\{ \begin{array}{l} T = f(x) \quad \text{para } t = 0 \text{ e } 0 < x < L \end{array} \right\} \rightarrow \text{condição inicial}$$
(A1-1)

Vamos chamar o problema acima de problema **A**. A solução para o problema acima será obtida supondo que (técnica da separação de variáveis)

$$T = \hat{T}(x, t) = X\theta = \hat{X}(x)\hat{\theta}(t)$$
(A1-2)

Substituindo esta expressão na equação diferencial parcial obteremos o seguinte

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} [X\theta] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [X\theta] \Rightarrow \frac{1}{\alpha} X \frac{d\theta}{dt} = \theta \frac{d^2 X}{dx^2} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2}$$
(A1-3)

onde, evidentemente, o lado esquerdo da igualdade é uma função apenas do tempo e o lado direito uma função apenas da posição. Logo, ambos serão iguais a uma constante, ou seja



$$\frac{1}{\alpha} \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \gamma = \text{constante} \quad (\text{A1-4})$$

Assim,

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} - \alpha\gamma\theta = 0 &\Rightarrow \theta = C \exp(\alpha\gamma t) \\ \frac{d^2 X}{dx^2} - \gamma X = 0 &\Rightarrow \begin{cases} X = A \cosh(\sqrt{\gamma}x) + B \sinh(\sqrt{\gamma}x), \text{ se } \gamma > 0 \\ X = A \cos(\sqrt{-\gamma}x) + B \sin(\sqrt{-\gamma}x), \text{ se } \gamma < 0 \\ X = Ax + B, \text{ se } \gamma = 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{A1-5})$$

Uma vez que o produto  $X\theta$  deve ser nulo em  $x=0$  e em  $x=L$  é preciso que

$$\begin{aligned} 0 &= A \cosh(\sqrt{\gamma}0) + B \sinh(\sqrt{\gamma}0), \text{ se } \gamma > 0 \Rightarrow A = 0 \\ 0 &= A \cos(\sqrt{-\gamma}0) + B \sin(\sqrt{-\gamma}0), \text{ se } \gamma < 0 \Rightarrow A = 0 \\ 0 &= A0 + B, \text{ se } \gamma = 0 \Rightarrow B = 0 \\ 0 &= A \cosh(\sqrt{\gamma}L) + B \sinh(\sqrt{\gamma}L), \text{ se } \gamma > 0 \Rightarrow B = 0 \\ 0 &= A \cos(\sqrt{-\gamma}L) + B \sin(\sqrt{-\gamma}L), \text{ se } \gamma < 0 \Rightarrow B = 0 \text{ ou } \sqrt{-\gamma}L = n\pi \\ 0 &= AL + B, \text{ se } \gamma = 0 \Rightarrow A = 0 \end{aligned} \quad (\text{A1-6})$$

o que nos permite concluir que  $\gamma < 0$  e que

$$X = B \sin(\lambda x), \quad \text{com} \quad \lambda = \sqrt{-\gamma} = \left( \frac{n\pi}{L} \right) \quad (\text{A1-7})$$

Uma vez que para todo inteiro positivo  $n$  a expressão acima satisfaz às condições de contorno, vamos utilizar  $n$  como indexador. Assim teremos

$$X_n = B_n \sin(\lambda_n x), \quad \text{com} \quad \lambda_n = \left( \frac{n\pi}{L} \right) \quad (\text{A1-8})$$

Logo, a solução do problema terá a forma

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n X_n \quad (\text{A1-9})$$

onde

$$\theta_n = C_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \quad (\text{A1-10})$$

o que é equivalente a

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} \theta_n X_n = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{B}_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \text{sen}(\lambda_n x) \quad (\text{A1-11})$$

Falta agora satisfazer à condição inicial. No instante inicial a expressão acima corresponde a uma expansão em ½ período (ímpar) em Séries de Fourier, ou seja

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{B}_n \text{sen}(\lambda_n x) \quad (\text{A1-12})$$

Logo, os coeficientes serão dados por

$$\bar{B}_n = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (\text{A1-13})$$

### A1.2 – Condições de contorno não homogêneas

Considere agora o seguinte problema (novamente a transferência de calor numa placa plana infinita com condutividade térmica e difusividade térmica constantes) cuja incógnita  $T$  representa o campo de temperaturas, função da posição  $x$  e do tempo  $t$ .

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{para } 0 < x < L \text{ e } t > 0$$

$$\text{com } \begin{cases} T = T_0 & \text{para } x = 0 \text{ e } t > 0 \\ T = T_L & \text{para } x = L \text{ e } t > 0 \end{cases} \rightarrow \text{condições de contorno} \quad (\text{A1-14})$$

$$\begin{cases} T = f(x) & \text{para } t = 0 \text{ e } 0 < x < L \rightarrow \text{condição inicial} \end{cases}$$

Uma vez que sabemos resolver o problema **A**, vamos decompor este problema em dois, sendo um deles o problema **A**, cuja solução será denotada aqui por  $T_A$ . O outro problema (vamos chamar de problema **B**) será construído com o único objetivo de satisfazer às condições de contorno e à equação diferencial sendo, por conveniência, sem dependência no tempo, já que o objetivo é apenas satisfazer às condições de contorno. O problema **B**, cuja solução será denotada por  $T_B$ , será então o seguinte

$$0 = \frac{d^2 T_B}{dx^2} \quad \text{para } 0 < x < L$$

$$\text{com } \begin{cases} T_B = T_0 & \text{para } x = 0 \\ T_B = T_L & \text{para } x = L \end{cases} \quad (\text{A1-15})$$

É fácil de notar que

$$T_B = T_0 + (T_L - T_0) \frac{x}{L} \quad (\text{A1-16})$$

Desta forma a solução do problema inicialmente proposto será dada por

$$T = T_A + T_B \quad (\text{A1-17})$$

onde  $T_A$  será escolhido de tal forma que

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} [T_A + T_B] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [T_A + T_B] \quad \text{para } 0 < x < L \text{ e } t > 0$$

$$\text{com } \begin{cases} T_A + T_B = T_0 & \text{para } x = 0 \text{ e } t > 0 \\ T_A + T_B = T_L & \text{para } x = L \text{ e } t > 0 \end{cases} \rightarrow \text{condições de contorno} \quad (\text{A1-18})$$

$$\begin{cases} T_A + T_B = f(x) & \text{para } t = 0 \text{ e } 0 < x < L \rightarrow \text{condição inicial} \end{cases}$$

ou seja,

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T_A}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_A}{\partial x^2} \quad \text{para } 0 < x < L \text{ e } t > 0$$

$$\text{com } \begin{cases} T_A = 0 & \text{para } x = 0 \text{ e } t > 0 \\ T_A = 0 & \text{para } x = L \text{ e } t > 0 \end{cases} \rightarrow \text{condições de contorno} \quad (\text{A1-19})$$

$$\begin{cases} T_A = f(x) - T_B & \text{para } t = 0 \text{ e } 0 < x < L \rightarrow \text{condição inicial} \end{cases}$$

Assim,

$$T_A = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{B}_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \text{sen}(\lambda_n x) \quad (\text{A1-20})$$

com

$$\bar{B}_n = \frac{2}{L} \int_0^L \left\{ f(x) - T_0 - (T_L - T_0) \frac{x}{L} \right\} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (\text{A1-21})$$

Logo,

$$T = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{B}_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \sin(\lambda_n x) + T_0 + (T_L - T_0) \frac{x}{L} \quad (\text{A1-22})$$

Esta técnica chama-se “técnica da superposição de soluções” e é aplicável a problemas lineares.

### A1.3 – Condição de Neumann em $x = L$

Considere o seguinte problema (transferência de calor numa placa plana infinita isolada na face  $x = L$  e com a face  $x = 0$  mantida na temperatura zero, com condutividade térmica e difusividade térmica constantes e sem geração interna de calor) cuja incógnita  $T$  representa o campo de temperaturas, função da posição  $x$  e do tempo  $t$ .

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{para } 0 < x < L \text{ e } t > 0$$

$$\text{com } \left\{ \begin{array}{l} T = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } t > 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{para } x = L \text{ e } t > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \text{condições de contorno} \quad (\text{A1-23})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = f(x) \quad \text{para } t = 0 \text{ e } 0 < x < L \end{array} \right\} \rightarrow \text{condição inicial}$$

A solução para o problema acima será obtida supondo que (técnica da separação de variáveis)

$$T = \hat{T}(x, t) = X\theta = \hat{X}(x)\hat{\theta}(t) \quad (\text{A1-24})$$

Substituindo esta expressão na equação diferencial parcial obteremos o seguinte

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} [X\theta] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [X\theta] \Rightarrow \frac{1}{\alpha} X \frac{d\theta}{dt} = \theta \frac{d^2 X}{dx^2} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (\text{A1-25})$$

onde, evidentemente, o lado esquerdo da igualdade é uma função apenas do tempo e o lado direito uma função apenas da posição. Logo, ambos serão iguais a uma constante, ou seja

$$\frac{1}{\alpha} \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \gamma = \text{constante} \quad (\text{A1-26})$$

Assim,

$$\frac{d\theta}{dt} - \alpha\gamma\theta = 0 \Rightarrow \theta = C \exp(\alpha\gamma t)$$

$$\frac{d^2 X}{dx^2} - \gamma X = 0 \Rightarrow \begin{cases} X = A \cosh(\sqrt{\gamma}x) + B \sinh(\sqrt{\gamma}x), & \text{se } \gamma > 0 \\ X = A \cos(\sqrt{-\gamma}x) + B \sin(\sqrt{-\gamma}x), & \text{se } \gamma < 0 \\ X = Ax + B, & \text{se } \gamma = 0 \end{cases} \quad (\text{A1-27})$$

Uma vez que o produto  $X\theta$  deve ser nulo em  $x=0$  e ter derivada em relação à posição nula em  $x=L$  é preciso que

$$\begin{aligned} 0 &= A \cosh(\sqrt{\gamma}0) + B \sinh(\sqrt{\gamma}0), & \text{se } \gamma > 0 &\Rightarrow A = 0 \\ 0 &= A \cos(\sqrt{-\gamma}0) + B \sin(\sqrt{-\gamma}0), & \text{se } \gamma < 0 &\Rightarrow A = 0 \\ 0 &= A0 + B, & \text{se } \gamma = 0 &\Rightarrow B = 0 \\ 0 &= B\sqrt{\gamma} \cosh(\sqrt{\gamma}L) + A\sqrt{\gamma} \sinh(\sqrt{\gamma}L), & \text{se } \gamma > 0 &\Rightarrow B = 0 \\ 0 &= B\sqrt{-\gamma} \cos(\sqrt{-\gamma}L) - A\sqrt{-\gamma} \sin(\sqrt{-\gamma}L), \\ & \text{se } \gamma < 0 &\Rightarrow B = 0 \quad \text{ou} \quad \sqrt{-\gamma}L = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \\ 0 &= A, & \text{se } \gamma = 0 &\Rightarrow A = 0 \end{aligned} \quad (\text{A1-28})$$

o que nos permite concluir que  $\gamma < 0$  e

$$X = B \sin(\lambda x), \quad \text{com} \quad \lambda = \sqrt{-\gamma} = \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} \right] \quad (\text{A1-29})$$

Uma vez que para todo inteiro positivo  $n$  a expressão acima satisfaz às condições de contorno, vamos utilizar  $n$  como indexador. Assim teremos

$$X_n = B_n \sin(\lambda_n x), \quad \text{com} \quad \lambda_n = \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} \right] \quad (\text{A1-30})$$

Logo, a solução do problema terá a forma

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} \theta_n X_n \quad (\text{A1-31})$$

onde

$$\theta_n = C_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \quad (\text{A1-32})$$

o que é equivalente a

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} \theta_n X_n = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{B}_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \text{sen}(\lambda_n x) \quad (\text{A1-33})$$

Falta agora satisfazer à condição inicial. No instante inicial a expressão acima corresponde a uma expansão em  $\frac{1}{2}$  período (ímpar) em Séries de Fourier, ou seja

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{B}_n \text{sen}(\lambda_n x) \quad (\text{A1-34})$$

Logo, os coeficientes serão dados por

$$\bar{B}_n = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \text{sen} \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} x \right] dx \quad (\text{A1-35})$$

#### A1.4 – Condição de Neumann em $x = 0$

Considere o seguinte problema (transferência de calor numa placa plana infinita isolada na face  $x = 0$  e com a face  $x = L$  mantida na temperatura zero, com condutividade térmica e difusividade térmica constantes e sem geração interna de calor) cuja incógnita  $T$  representa o campo de temperaturas, função da posição  $x$  e do tempo  $t$ .

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{para } 0 < x < L \text{ e } t > 0$$

com  $\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } t > 0 \\ T = 0 \quad \text{para } x = L \text{ e } t > 0 \end{array} \right\} \rightarrow \text{condições de contorno}$ 

$$\left\{ \begin{array}{l} T = f(x) \quad \text{para } t = 0 \text{ e } 0 < x < L \end{array} \right\} \rightarrow \text{condição inicial}$$
(A1-36)

A solução para o problema acima será obtida supondo que (técnica da separação de variáveis)

$$T = \hat{T}(x, t) = X\theta = \hat{X}(x)\hat{\theta}(t)$$
(A1-37)

Substituindo esta expressão na equação diferencial parcial obteremos o seguinte

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} [X\theta] = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [X\theta] \Rightarrow \frac{1}{\alpha} X \frac{d\theta}{dt} = \theta \frac{d^2 X}{dx^2} \Rightarrow \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2}$$
(A1-38)

onde, evidentemente, o lado esquerdo da igualdade é uma função apenas do tempo e o lado direito uma função apenas da posição. Logo, ambos serão iguais a uma constante, ou seja

$$\frac{1}{\alpha} \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = \gamma = \text{constante}$$
(A1-39)

Assim,



$$\frac{d\theta}{dt} - \alpha\gamma\theta = 0 \Rightarrow \theta = C \exp(\alpha\gamma t)$$

$$\frac{d^2 X}{dx^2} - \gamma X = 0 \Rightarrow \begin{cases} X = A \cosh(\sqrt{\gamma}x) + B \sinh(\sqrt{\gamma}x), & \text{se } \gamma > 0 \\ X = A \cos(\sqrt{-\gamma}x) + B \sin(\sqrt{-\gamma}x), & \text{se } \gamma < 0 \\ X = Ax + B, & \text{se } \gamma = 0 \end{cases} \quad (\text{A1-40})$$

Uma vez que o produto  $X\theta$  deve ser nulo em  $x=L$  e ter derivada em relação à posição nula em  $x=0$  é preciso que

$$\begin{aligned} 0 &= B\sqrt{\gamma} \cosh(\sqrt{\gamma}0) + A\sqrt{\gamma} \sinh(\sqrt{\gamma}0), & \text{se } \gamma > 0 &\Rightarrow B = 0 \\ 0 &= B\sqrt{-\gamma} \cos(\sqrt{-\gamma}0) - A\sqrt{-\gamma} \sin(\sqrt{-\gamma}0), & \text{se } \gamma < 0 &\Rightarrow B = 0 \\ 0 &= A, & \text{se } \gamma = 0 &\Rightarrow A = 0 \\ 0 &= A \cosh(\sqrt{\gamma}L) + B \sinh(\sqrt{\gamma}L), & \text{se } \gamma > 0 &\Rightarrow A = 0 \\ 0 &= A \cos(\sqrt{-\gamma}L) + B \sin(\sqrt{-\gamma}L), & \text{se } \gamma < 0 &\Rightarrow A = 0 \text{ ou } \sqrt{-\gamma}L = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \\ 0 &= AL + B, & \text{se } \gamma = 0 &\Rightarrow B = 0 \end{aligned} \quad (\text{A1-41})$$

o que nos permite concluir que  $\gamma < 0$  e

$$X = A \cos(\lambda x), \quad \text{com} \quad \lambda = \sqrt{-\gamma} = \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} \right] \quad (\text{A1-42})$$

Uma vez que para todo inteiro positivo  $n$  a expressão acima satisfaz às condições de contorno, vamos utilizar  $n$  como indexador. Assim teremos

$$X_n = A_n \cos(\lambda_n x), \quad \text{com} \quad \lambda_n = \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} \right] \quad (\text{A1-43})$$

Logo, a solução do problema terá a forma

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} \theta_n X_n \quad (\text{A1-44})$$

onde

$$\theta_n = C_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \quad (\text{A1-45})$$

o que é equivalente a

$$T = \sum_{n=0}^{\infty} \theta_n X_n = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{A}_n \exp(-\alpha \lambda_n^2 t) \cos(\lambda_n x) \quad (\text{A1-46})$$

Falta agora satisfazer à condição inicial. No instante inicial a expressão acima corresponde a uma expansão em  $\frac{1}{2}$  período (ímpar) em Séries de Fourier, ou seja

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{A}_n \cos(\lambda_n x) \quad (\text{A1-47})$$

Logo, os coeficientes serão dados por

$$\bar{A}_n = \frac{2}{L} \int_0^L f(x) \cos \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L} x \right] dx \quad (\text{A1-48})$$