



ANÁLISE DO TRANSPORTE DE MASSA EM BATERIAS DE FLUXO REDOX DE PEQUENA ESCALA

Kleber Marques Lisbôa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Renato Machado Cotta

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

ANÁLISE DO TRANSPORTE DE MASSA EM BATERIAS DE FLUXO REDOX DE
PEQUENA ESCALA

Kleber Marques Lisbôa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA

Examinada por:

Prof. Renato Machado Cotta, Ph.D.

Prof. Fernando Pereira Duda, D.Sc.

Prof. Su Jian, D.Sc.

Prof. Diego Campos Knupp, D.Sc.

Dr. Carlos Frederico Trotta Matt, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Lisbôa, Kleber Marques

Análise do Transporte de Massa em Baterias de Fluxo Redox de Pequena Escala/ Kleber Marques Lisbôa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXI, 158 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renato Machado Cotta

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 145-158.

1. Baterias de fluxo redox. 2. Transporte de massa. 3. Métodos híbridos. 4. Transformação integral. I. Cotta, Renato Machado. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

“Para uma tecnologia de sucesso, a realidade deve ter prioridade sobre as relações públicas, pois a Natureza não pode ser enganada.”

Richard Feynman

“Em todo o espaço há energia. É só uma questão de tempo até que os homens tenham êxito em associar seus mecanismos ao aproveitamento desta energia.”

Nikola Tesla

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo à minha família, em especial à minha mãe *Wladimar* e à minha avó *Ambrozina*, por todo o suporte financeiro e emocional desde a Graduação, e agora culminando na conclusão do Doutorado.

Agradeço, também, à minha namorada *Sylvania Caruso* por todo o seu amor, carinho e paciência durante o tempo em que estamos juntos. Que tenhamos ainda muitos momentos de conquista como este para compartilhar.

Agradeço ao meu orientador *Renato Machado Cotta* por todos os ensinamentos e pela oportunidade de trabalhar com temas intelectualmente instigantes e de grande relevo para a humanidade.

Agradeço ao *Professor Dimos Poulidakos* por sua hospitalidade e apoio durante meu período sanduíche na ETH Zürich, Suíça.

Agradeço aos Doutores *Patrick Ruch*, *Julian Marschewski* e *Neil Ebejer*, e ao Engenheiro *Lorenz Brenner* pela ajuda no desenvolvimento e montagem do experimento e por todo o aprendizado que me proporcionaram durante a estada no *IBM Zurich Research Lab*.

Ainda do meu tempo na Suíça, agradeço aos companheiros de LTNT *Thomas Vasilieou*, *Tobias Lendenmann*, *Patrik Rohner*, *Gustav Graeber* e *Claudio Hail* por todo o suporte e descontração durante o difícil processo de adaptação a um país estrangeiro. Um agradecimento especial à *Frau Sandra Schneider* pela ajuda com burocracias e adaptações necessárias, sobretudo durante os três primeiros meses na Suíça.

Agradeço aos meus amigos de LabMEMS *Ivana Fernandes*, *Ivana Cerqueira*, *José Martim Costa Junior*, *Jordana Colman*, *José Roberto Brito*, *Péricles Pontes*, *Anderson Pereira* e *Kelvin Chen* pelas frutíferas discussões teóricas, pelas descontrações e pelo alívio das tensões do dia-a-dia.

Por fim, agradeço o apoio financeiro do *CNPq*, da *IBM* e da *Swiss National Science Foundation (SNF)*.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.).

ANÁLISE DO TRANSPORTE DE MASSA EM BATERIAS DE FLUXO REDOX DE PEQUENA ESCALA

Kleber Marques Lisbôa

Fevereiro/2019

Orientador: Renato Machado Cotta

Programa: Engenharia Mecânica

Avanços na análise e nas estratégias para a melhora do transporte de massa em baterias de fluxo redox de pequena escala são aqui propostos. Com os benefícios trazidos pela miniaturização destes dispositivos, duas abordagens de redução de escala são analisadas. Em um primeiro momento, a manutenção das características construtivas de uma bateria de fluxo com membrana seletiva de íons, miniaturizando apenas seus componentes, é considerada. Uma nova geometria de redes fluídicas com canais de paredes corrugadas é proposta e a análise teórico-experimental mostra sua superioridade em relação a um caso de referência limitado pela difusão. Com a melhoria do transporte de massa, densidades de potência de até 1.3 W/cm^2 , entre as maiores já reportadas, são obtidas. A alternativa de baterias de fluxo co-laminares sem membrana é explorada. Dispositivos com eletrodos sólidos planos ou corrugados e eletrodos porosos de carbono em configuração *flow-by* são analisados do ponto de vista do transporte de massa através da transformação integral, para a qual avanços na solução das equações de Navier-Stokes também são feitos. A influência dos diferentes parâmetros de projeto na densidade de corrente, na conversão de reagentes e na prevenção do fenômeno de mistura de potenciais é avaliada. As estratégias focadas no aumento da razão área-volume nestes dispositivos se mostram capazes de melhorar consideravelmente o desempenho do transporte de massa em baterias de fluxo sem membrana.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ANALYSIS OF THE MASS TRANSPORT IN SMALL-SCALE REDOX FLOW
BATTERIES

Kleber Marques Lisboa

February/2019

Advisor: Renato Machado Cotta

Department: Mechanical Engineering

Progress in the analysis and on strategies to improve the mass transport in small-scale redox flow batteries is made. With the benefits brought by miniaturization of such devices, two scale-reduction approaches are analysed. Firstly, the same constructive characteristics of a membrane-based flow battery are maintained, solely miniaturizing its components. A new geometry for fluidic networks with corrugated wall channels is proposed and the theoretical-experimental analysis show its superiority against a diffusion-limited benchmark case. With the improvement in the mass transport, power densities of up to 1.3 W/cm^2 , amongst the highest ever reported, are attained. The membraneless co-laminar flow battery alternative is explored. Devices employing both flat or corrugated solid electrodes and porous carbon electrodes in flow-by configuration are analyzed from the mass transport standpoint through integral transform, for which progress in the solution of the Navier-Stokes equations are also done. The influence of the diferente design parameters in the current density, reactants conversion and mixed potential avoidance is evaluated. The strategies focused on increasing the area-volume ratio has rendered marked improvements on the membraneless flow battery mass-transport-related performance.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xviii
NOMENCLATURA.....	xx
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Organização do Trabalho.....	8
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	9
2.1. Baterias de Fluxo Redox com Membrana Seletiva de Íons.....	9
2.2. Baterias de Fluxo Redox sem Membrana.....	11
2.3. Modelagem e Análise Teórica de Baterias de Fluxo Redox	14
2.4. Modelagem de Meios Porosos.....	15
2.5. Transformada Integral Generalizada (GITT)	17
Capítulo 3 - Bateria de Fluxo com Membrana	19
3.1. Experimental.....	19
3.1.1. Bateria de Fluxo	19
3.1.2. Circuito Hidráulico e Medidores de Pressão	21
3.1.3. Medidas Eletroquímicas	22
3.2. Modelagem do Transporte de Massa.....	23
3.2.1. Modelagem do Escoamento.....	24
3.2.2. Modelagem do Transporte das Espécies	25
3.2.3. Parâmetros para Análise	27
3.2.4. Procedimento de Solução	28
3.2.5. Pós-processamento	28
3.3. Resultados e Discussão.....	29
3.3.1. Resultados das Simulações.....	29

3.3.2. Caracterização Eletroquímica com Baixas Concentrações	32
3.3.3. Caracterização Eletroquímica com Altas Concentrações	34
3.3.4. Escala da Densidade de Corrente com Altas Concentrações	37
3.3.5. Densidade de Potência Líquida	39
Capítulo 4 - Métodos para Solução de Navier-Stokes por Transformação Integral.....	42
4.1. Método de Solução das Equações de Navier-Stokes em Meios Heterogêneos...	42
4.1.1. Formulação e Metodologia de Solução	42
4.1.1.1. Modelo do escoamento	42
4.1.1.2. Solução filtro	45
4.1.1.3. Problema de autovalor	48
4.1.1.4. Problema transformado.....	52
4.1.1.5. Procedimento de solução	56
4.1.1.6. Casos-testes	58
4.1.2. Resultados e Discussão.....	58
4.1.2.1. Problema de autovalor	58
4.1.2.2. Desenvolvimento hidrodinâmico para diferentes números de Reynolds	60
4.1.2.3. Desenvolvimento hidrodinâmico para diferentes números de Darcy....	63
4.2. Método de Solução das Equações de Navier-Stokes em um Canal Corrugado ..	68
4.2.1. Formulação e Metodologia de Solução	68
4.2.1.1. Modelo do escoamento	68
4.2.1.2. Solução filtro	71
4.2.1.3. Problema de autovalor	72
4.2.1.4. Problema transformado.....	75
4.2.1.5. Procedimento de solução	79
4.2.1.6. Pós-processamento	81
4.2.1.7. Casos-testes	81

4.2.2. Resultados e Discussão.....	82
4.2.2.1. Análise de convergência.....	82
4.2.2.2. Resultados para o campo vetorial de velocidades e o coeficiente de atrito	83
Capítulo 5 - Bateria de Fluxo sem Membrana.....	88
5.1. Transporte de Massa em micro-RFBs com Eletrodos Sólidos em Configuração <i>Flow-by</i>	88
5.1.1. Modelagem do escoamento e do transporte de espécies	88
5.1.2. Método da similaridade e solução de Lévêque.....	92
5.1.3. Discussão.....	96
5.2. Transporte de Massa em micro-RFBs com Eletrodos Porosos em Configuração <i>Flow-by</i>	98
5.2.1. Formulação e Metodologia de Solução	98
5.2.1.1. Modelo de transporte de espécies.....	98
5.2.1.2. Problema de autovalor.....	103
5.2.1.3. Problema transformado.....	106
5.2.1.4. Concentração média e densidade de corrente limite	108
5.2.1.5. Procedimento de solução	111
5.2.1.6. Casos-testes	112
5.2.2. Resultados e Discussão.....	113
5.2.2.1. Problema de autovalor.....	113
5.2.2.2. Efeitos do número de Reynolds.....	114
5.2.2.3. Efeitos da espessura do eletrodo poroso.....	120
5.3. Transporte de Massa em micro-RFBs com Paredes Corrugadas em Configuração <i>Flow-by</i>	123
5.3.1. Formulação e Metodologia de Solução	123
5.3.1.1. Modelo de transporte de espécies.....	123
5.3.1.2. Problema de autovalor.....	126

5.3.1.3. Problema transformado.....	128
5.3.1.4. Procedimento de solução	129
5.3.1.5. Pós-processamento	130
5.3.2. Resultados e Discussão.....	131
Capítulo 6 - Conclusões.....	140
REFERÊNCIAS	145

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Esquema geral de uma bateria de fluxo redox (adaptado de CHAMLALA et al., 2014).	2
Figura 2-1. Ilustração das redes fluídicas reportadas mais utilizadas (adaptada de DENNISON et al., 2015)	10
Figura 2-2. Ilustração das redes fluídicas com canais intedigitados, afunilamento e múltiplos passes (adaptado de MARSCHEWSKI et al., 2017a).	11
Figura 2-3. Ilustração de uma bateria de fluxo sem membrana com eletrodos sólidos e planos (adaptado de GOULET & KJEANG, 2014).	11
Figura 2-4. Bateria de fluxo redox sem membrana usando micromisturadores passivos do tipo “espinha de peixe” para promover o transporte de massa para os eletrodos (adaptado de MARSCHEWSKI et al., 2015).	13
Figura 2-5. Bateria de fluxo redox sem membrana com eletrodos porosos de carbono em configuração flow-through (adaptado de LEE et al., 2013). .	14
Figura 3-1. Conceito de redes fluídicas com canais de paredes corrugadas (LISBOA et al., 2017). (a) Ilustração de uma seção das partes funcionais mais importantes da célula. A direção do escoamento e o caminho do fluxo de eletrólitos no interior do eletrodo poroso também são indicados (fora de escala). (b) Vistas isométrica e detalhada do desenho das redes fluídicas fabricadas por impressão 3D. O padrão de cada parede dos canais é o de uma onda trapezoidal. Dimensões são indicadas na vista detalhada, d é a largura do canal na seção mais larga, w é a largura do canal na seção mais estreita e L é o comprimento do segmento horizontal do trapezoide.	20
Figura 3-2. Esquemático da célula e do circuito hidráulico (fora de escala) (LISBOA et al., 2017). Sensor de pressão foi conectado somente durante testes com água para evitar danos por ataque químico.	22
Figura 3-3. Geometria do modelo de CFD da geometria proposta (LISBOA et al., 2017). (a) vista isométrica com indicação do posicionamento do eletrodo poroso, das condições de contorno aplicadas e do plano médio no interior do eletrodo (em azul). (b) vista inferior detalhando a geometria proposta com canais de paredes corrugadas.	24
Figura 3-4. Comparação do escoamento e do transporte de massa entre a nova geometria de canais corrugados e a configuração flow-by para uma vazão	

volumétrica total de 100 ml/min em uma célula com 13 canais (LISBOA et al., 2017). (a) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para o caso flow-by com canais retos e paralelos. (b) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 600-400. (c) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 700-300. (d) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 800-200. (e) Vetores velocidade no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 600-400..... 30

Figura 3-5. Vetores velocidade para as redes fluídicas de canais de paredes corrugadas 700-300 e 800-200 (LISBOA et al., 2017). (a) Vetores velocidade para a rede fluídica 700-300 no plano médio do eletrodo poroso. (b) Vetores velocidade para a rede fluídica 800-200 no plano médio do eletrodo poroso.. 31

Figura 3-6. Curvas de polarização e de potência experimentais e escala da densidade de corrente limite empregando soluções de baixa concentração (5 mM $K_4Fe(CN)_6$ e 2,5 mM 2,6-DHAQ) (LISBOA et al., 2017). (a) Curvas de polarização e de potência para todos os casos testados com uma vazão volumétrica de 200 ml/min. As curvas de polarização e de potência são mostradas em linhas sólidas e pontilhadas, respectivamente. (b) Escala da densidade de corrente limite com o número de Reynolds. O número de Reynolds Re_w é baseado no diâmetro hidráulico da seção mais estreita do canal. A linha pontilhada representa uma escala de $Re_w^{0,33}$, enquanto a linha sólida preta representa uma escala de $Re_w^{0,74}$. Símbolos são incluídos nas curvas para todo ponto medido. 32

Figura 3-7. Curvas de polarização experimentais corrigidas por IR e curvas de potência para os quatro diferentes desenhos empregando soluções com alta concentração (0,4 M $K_4Fe(CN)_6$ e 0,2 M 2,6-DHAQ) (LISBOA et al., 2017). (a) Vazão volumétrica de 100 ml/min. (b) Vazão volumétrica de 300 ml/min. 35

Figura 3-8. Dependência da densidade de corrente experimental com o número de Reynolds para soluções com altas concentrações (0.4 M $K_4Fe(CN)_6$ e 0.2 M 2,6-DHAQ) em uma tensão corrigida por IR de 1,2 V (LISBOA et al.,

	2017). A linha pontilhada representa a escala da densidade de corrente com $Re_w^{0,33}$, enquanto a linha sólida e preta representa a escala da densidade de corrente com $Re_w^{0,87}$. Símbolos são incluídos nas curvas para todos os pontos medidos.	37
Figura 3-9. Variação da perda de carga com a vazão volumétrica (LISBOA et al., 2017).	Medidas de perda de carga para as quatro redes fluídicas testadas usando água como fluido de trabalho. Símbolos são incluídos para todos os pontos medidos.....	39
Figura 3-10. Variação da densidade de potência líquida semi-empírica com a vazão volumétrica (LISBOA et al., 2017).	Comportamento da máxima densidade de potência produzida após a subtração das perdas com bombeamento ($P_{net} = P_{max} - P_{pump}$) para as 4 diferentes redes fluídicas testadas como função da vazão. Símbolos são incluídos para todos os pontos medidos.	40
Figura 4-1. Representação esquemática de um canal de placas paralelas parcialmente ocupado por meio poroso (LISBOA & COTTA, 2018a).	Condições de entrada e de contorno também são indicadas.	43
Figura 4-2. Convergência da 18ª autofunção com ordem de truncamento crescente (LISBOA & COTTA, 2018a).	Variação da 18ª autofunção com a coordenada transversal para quatro diferentes ordens de truncamento: (a) $M = 18$; (b) $M = 21$; (c) $M = 24$; (d) $M = 42$	59
Figura 4-3. Evolução da componente longitudinal do vetor velocidade ao longo de x^+ (LISBOA & COTTA, 2018a).	Comparação entre os resultados da transformada integral e FEA para a variação da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y=0$) para três números de Reynolds diferentes ($Re = 50, 150$ e 300) e número de Darcy igual a $0,02$	62
Figura 4-4. Perfis da componente longitudinal do vetor velocidade para $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018a).	Variação da componente longitudinal do vetor velocidade com a direção transversal para três diferentes números de Darcy. Quatro posições longitudinais são mostradas: (a) $x = 0,2$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,6$; (d) $x = 0,8$	66
Figura 4-5. Perfis da componente transversal do vetor velocidade para $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018a).	Variação da componente transversal do vetor velocidade com a direção transversal para três diferentes números de Darcy.	

- Quatro posições longitudinais são mostradas: (a) $x = 0,2$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,6$; (d) $x = 0,8$ 67
- Figura 4-6. Representação esquemática de um canal de placas corrugadas simétricas.** Condição de entrada e sistema de coordenadas também são indicados..... 68
- Figura 4-7. Convergência da geometria com transição contínua entre a parte reta e a senoidal com $\alpha = 0,3$.**..... 80
- Figura 4-8. Linhas de corrente para canais de placas corrugadas para um número de Reynolds igual a 5.** Três amplitudes adimensionais diferentes são representadas, sendo elas: (a) $\alpha = 0,1$; (b) $\alpha = 0,2$; (c) $\alpha = 0,3$. Curvas verdes representam as paredes do canal de placas corrugadas. Linhas verticais roxas indicam as posições $x = 1,75$; 2; 6; 6,25. 84
- Figura 4-9. Comparação dos perfis da componente longitudinal do vetor velocidade na direção y para o escoamento entre placas corrugadas com três amplitudes adimensionais distintas e um número de Reynolds igual a 5.** Quatro posições longitudinais são selecionadas, sendo elas: (a) $x = 1,75$; (b) $x = 2$; (c) $x = 6$; (d) $x = 6,25$. Valores obtidos com o procedimento de transformação integral são apresentados com linhas sólidas, enquanto os símbolos representam valores obtidos com o COMSOL. 85
- Figura 4-10. Variação da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y = 0$) e do coeficiente de atrito com a direção horizontal x para três amplitudes adimensionais e números de Reynolds diferentes.** Componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal: (a) $Re = 0,5$; (b) $Re = 1$; (c) $Re = 5$. Coeficiente de atrito: (d) $Re = 0,5$; (e) $Re = 1$; (f) $Re = 5$. Linhas verticais roxas indicam as seções que serão analisadas mais a fundo, sendo posicionadas em $x = 1,75$; 2; 6; 6,25. Valores obtidos com o procedimento de transformação integral são apresentados com linhas sólidas, enquanto os símbolos representam valores obtidos com o COMSOL..... 87
- Figura 5-1. Representação esquemática do escoamento e do problema de transporte de massa em uma bateria de fluxo redox de eletrodos sólidos em configuração flow-by.** Zona de mistura indicada por linhas pontilhadas na cor branca. 89
- Figura 5-2. Representação esquemática do problema de transporte de massa em uma micro-RFB com canal de placas paralelas parcialmente ocupado por**

	meio poroso (LISBOA & COTTA, 2018b). Zona de mistura indicada por linhas pontilhadas na cor branca.	99
Figura 5-3. Isolinhas de concentração e perfil de concentração na saída do canal para três números de Reynolds diferentes (LISBOA & COTTA, 2018b).	Escoamento em desenvolvimento simultâneo denominado SD e escoamento completamente desenvolvido denominado FD. Isolinhas de concentração: (a) $Re = 5$; (b) $Re = 25$; (c) $Re = 100$. Perfis de concentração na saída do canal: (d) $Re = 5$; (e) $Re = 25$; (f) $Re = 100$. Linhas em verde claro indicam a posição da interface entre o fluido livre e os meios porosos.	117
Figura 5-4. Dependência da densidade de corrente limite com o número de Reynolds (LISBOA & COTTA, 2018b).	(a) Comparação da variação das densidades de corrente limite com o comprimento do eletrodo para um escoamento completamente desenvolvido (com símbolos sem preenchimento) e para desenvolvimento simultâneo (com símbolos preenchidos) para três números de Reynolds diferentes. (b) Escalas com o número de Reynolds das densidades de corrente para o escoamento completamente desenvolvido (denominado FD) e para o desenvolvimento simultâneo (denominado SD).	118
Figura 5-5. Isolinhas de concentração e perfil de concentração na saída do canal para três valores distintos da espessura relativa do eletrodo com $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018b).	Escoamento em desenvolvimento simultâneo denominado SD e escoamento completamente desenvolvido denominado FD. Isolinhas de concentração: (a) $w_p = 0,25$; (b) $w_p = 0,5$; (c) $w_p = 0,75$. Perfis de concentração na saída do canal: (d) $w_p = 0,25$; (e) $w_p = 0,5$; (f) $w_p = 0,75$. Linhas em verde claro indicam a posição da interface entre o fluido livre e os meios porosos.	122
Figura 5-6. Dependência da densidade de corrente limite com a espessura relativa do eletrodo poroso com $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018b).	Comparação da variação das densidades de corrente limite com o comprimento do eletrodo para um escoamento completamente desenvolvido (com símbolos sem preenchimento) e para desenvolvimento simultâneo (com símbolos preenchidos) para três espessuras diferentes.	123
Figura 5-7. Representação esquemática do problema de transporte de massa em uma micro-RFB com canal de placas corrugadas.	Zona de mistura indicada por linhas pontilhadas na cor branca.	124

Figura 5-8. Isolinhas de concentração e perfis de concentração na saída do canal para três diferentes números de Reynolds e amplitude adimensional igual a 0,2. Os resultados obtidos com transformação integral denominados como GITT, enquanto os resultados obtidos com o COMSOL são denominados FEA. Isolinhas de concentração: (a) $Re = 0,5$; (b) $Re = 1$; (c) $Re = 5$. Perfil de concentração na saída do canal: (d) $Re = 0,5$; (e) $Re = 1$; (f) $Re = 5$. Linha vertical em verde representando a posição da isolinha em que a concentração adimensional é igual a 0,01 na saída do canal de acordo com a Eq. (5.27)... 133

Figura 5-9. Isolinhas de concentração e perfis de concentração na saída do canal para três diferentes amplitudes adimensionais e número de Reynolds igual a 1. Os resultados obtidos com transformação integral denominados como GITT, enquanto os resultados obtidos com o COMSOL são denominados FEA. Isolinhas de concentração: (a) $\alpha = 0$; (b) $\alpha = 0,1$; (c) $\alpha = 0,3$. Perfil de concentração na saída do canal: (d) $\alpha = 0$; (e) $\alpha = 0,1$; (f) $\alpha = 0,3$. Linha vertical em verde representando a posição da isolinha em que a concentração adimensional é igual a 0,01 na saída do canal de acordo com a Eq. (5.27)... 135

Figura 5-10. Densidade de corrente limite local em função da coordenada horizontal para três números de Reynolds e quatro amplitudes adimensionais diferentes. (a) $Re = 0,5$; (b) $Re = 1$; (c) $Re = 5$ 136

Figura 5-11. Densidade de corrente limite média e conversão de reagentes em função do número de Reynolds para quatro amplitudes adimensionais diferentes. (a) Densidade de corrente limite média; (b) conversão de reagentes. Os símbolos representam resultados obtidos com a simulação por transformação integral e curvas ajustadas a estes dados são incluídas com linhas sólidas. 137

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1. Definição dos rótulos para os diferentes desenhos testados.	21
Tabela 3-2. Propriedades do eletrólito e do eletrodo poroso.	27
Tabela 3-3. Comparação entre as densidades de corrente limite para concentrações diluídas a uma vazão volumétrica de 200 ml/min (5 mM $K_4Fe(CN)_6$ e 2,5 mM 2,6-DHAQ).	33
Tabela 4-1. Valores dos parâmetros e definição dos casos teste.	58
Tabela 4-2. Convergência do 18º autovalor. Três números de Darcy diferentes são considerados: (a) $Da = 0,002$; (b) $Da = 0,02$; (c) $Da = 0,2$	60
Tabela 4-3. Convergência da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y = 0$) em função do número de Reynolds para posições longitudinais selecionadas. Três casos teste mostrados: (a) $Re = 50$ e $Da = 0,02$; (b) $Re = 150$ e $Da = 0,02$; (c) $Re = 300$ e $Da = 0,02$. Valores para um canal duas vezes mais longo também são incluídos para a verificação da condição de saída empregada. Resultados obtidos com o COMSOL Multiphysics (Burlington, MA, EUA) são mostrados para comparação com os resultados da transformada integral.....	61
Tabela 4-4. Convergência da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y = 0$) em função do número de Darcy para posições longitudinais selecionadas e número de Reynolds igual a 50. Dois casos teste mostrados: (a) $Re = 50$ e $Da = 0,002$; (b) $Re = 50$ e $Da = 0,2$. Valores para um canal duas vezes mais longo também são incluídos para a verificação da condição de saída empregada. Resultados obtidos com o COMSOL Multiphysics (Burlington, MA, EUA) são mostrados para comparação com os resultados da transformada integral.....	64
Tabela 4-5. Parâmetros para a construção das interfaces entre as paredes corrugadas e o fluido.	69
Tabela 4-6. Convergência das componentes do vetor velocidade para quatro posições selecionadas ao longo da linha $y = 0,5$ e número de Reynolds igual a 5. (a) $\alpha = 0,1$; (b) $\alpha = 0,2$; (c) $\alpha = 0,3$	82
Tabela 5-1. Definição dos parâmetros gerais e casos teste para micro-RFBs sem membrana em configuração flow-by.	113

Tabela 5-2. Convergência dos cinco últimos autovalores usados para a expansão em autofunções da concentração em cada caso. Três espessuras relativas mostradas: (a) $w_p=0,25$; (b) $w_p=0,5$; (c) $w_p=0,75$.	114
Tabela 5-3. Convergência da expansão em autofunções para a concentração média para três números de Reynolds e cinco posições longitudinais diferentes. Três Reynolds mostrados: (a) $Re = 5$; (b) $Re = 25$; (c) $Re = 100$.	115
Tabela 5-4. Convergência da expansão em autofunções para a concentração média para três espessuras relativas do eletrodo e cinco posições longitudinais diferentes com $Re = 50$. Três espessuras relativas mostradas: (a) $w_p = 0,25$; (b) $w_p = 0,5$; (c) $w_p = 0,75$.	120
Tabela 5-5. Convergência da densidade de corrente limite média em relação à ordem de truncamento N para três amplitudes adimensionais e números de Reynolds diferentes.	132
Tabela 5-6. Avaliação dos efeitos da corrugação sobre a conversão dos reagentes e o tamanho da zona afetada pela difusão das espécies eletroquímicas na saída do canal.....	139

NOMENCLATURA

a	Área específica das superfícies reativas do eletrodo
c	Concentração
D	Difusividade
Da	Número de Darcy
d_f	Diâmetro da fibra ou do poro do eletrodo poroso
F	Constante de Faraday (96485 C/mol)
f	Perfil de velocidades adimensional na entrada
h	Metade da altura do canal
h_p	Espessura da camada porosa
i	Densidade de corrente
k_m	Coefficiente de transporte de massa
L^*	Comprimento do canal
M	Ordem de truncamento na expansão da autofunção
N	Ordem de truncamento na expansão da velocidade ou concentração
Pe	Número de Péclet
Re	Número de Reynolds
RU	Conversão de reagentes
Sc	Número de Schmidt
u	Componente longitudinal da velocidade
\mathbf{u}	Vetor velocidade
u_f	Perfil de velocidades adimensional completamente desenvolvido
\mathbf{u}_f	Solução filtro para o vetor velocidade
$\hat{\mathbf{u}}$	Vetor velocidade filtrado
v	Componente transversal da velocidade
w_p	Espessura adimensional da camada porosa
x_o	Comprimento adimensional do canal

Letras Gregas:

α	Amplitude adimensional da corrugação
----------	--------------------------------------

β, ν	Autovalores correspondendo às autofunções ψ e ξ , respectivamente
δ	Delta de Kronecker
ε	Porosidade
λ, ω	Autovalores correspondendo às autofunções φ e Ω , respectivamente
μ	Viscosidade dinâmica
ξ	Autofunção auxiliar para a concentração
ρ	Massa específica
φ	Autofunção para o vetor velocidade
$\bar{\phi}$	Potencial transformado para a velocidade
Φ	Vetor base
ψ	Autofunção para a concentração
Ω	Autofunção auxiliar para o vetor velocidade

Subscritos e Sobrescritos:

b	Propriedade de mistura
i, j, k	Ordem das auto-quantidades
in	Propriedade na entrada
lim	Propriedade em condições de limitação no transporte de massa
m, n	Ordem das auto-quantidades auxiliares
T	Transposta
0	Valor uniforme na entrada
\sim	Autofunção normalizada
$-$	Potencial transformado
$*$	Grandeza dimensional

Símbolos e Abreviaturas:

GITT	Técnica da Transformada Integral Generalizada
FEA	Análise de elementos finitos
RFB	Bateria de fluxo redox (<i>Redox Flow Battery</i>)
SHE	Eletrodo-padrão de hidrogênio
∇	Operador nabra: $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Motivação

Com o aumento da conscientização e da quantidade de evidências científicas de que a atividade humana tem um papel significativo nas mudanças climáticas, cresce a demanda pela substituição de fontes de energia baseadas em combustíveis fósseis em favor de fontes renováveis tanto para aplicações móveis quanto para aplicações estacionárias. Entretanto, grande parte das fontes de energia renovável sofre com produção intermitente de energia durante a operação, como no caso das energias solar e eólica, as tornando inadequadas para a cobertura da demanda energética sozinhas.

Para superar esta adversidade, o desenvolvimento de tecnologias para o armazenamento eficiente de energia é considerado crucial (CHU & MAJUMDAR, 2012; LARCHER & TARASCON, 2015). Uma opção atrativa é a bateria de fluxo redox (*Redox Flow Battery*, RFB na sigla em inglês), principalmente por permitir o desacoplamento entre a quantidade de energia armazenada (relacionada ao tamanho dos reservatórios) e a potência nominal (relacionada ao tamanho da bateria, considerando que todas as outras condições estão fixas) (WANG et al., 2013). O Centro de Pesquisas NASA-Lewis foi pioneiro neste tipo de tecnologia ao propor o conceito Fe/Cr (GINER et al., 1978; THALLER, 1979), mas o desenvolvimento de baterias de fluxo para fins comerciais somente ganhou espaço após a invenção da bateria de vanádio (SKYLLAS-KAZACOS & GROSSMITH, 1987).

A Figura 1-1 ilustra, de maneira geral, uma célula de uma bateria de fluxo redox. Diferente de uma bateria de estado sólido, as soluções de espécies envolvidas nas reações de oxidação-redução são armazenadas em reservatórios separados e independentes da bateria em si. Ao serem bombeados para a célula, o católito e o anólito, separados por uma membrana seletiva de íons, por exemplo, entram em contato com uma superfície reativa, na presença ou não de um catalisador. Conectando os terminais da bateria a uma carga, as reações de oxirredução se iniciam e elétrons produzidos na oxidação do anólito migram em direção ao catodo pelo circuito externo durante a descarga, ocorrendo o inverso na recarga. O processo é semelhante ao de uma célula combustível. No entanto, em contraste com células combustíveis, é requerido em uma bateria que as reações de oxidação e redução sejam reversíveis. Uma bateria de

fluxo típica usualmente consiste no empilhamento de várias células como as no centro da Figura 1-1 para que as demandas por tensão e potência, que vão além dos limites de uma célula individual, possam ser satisfeitas.

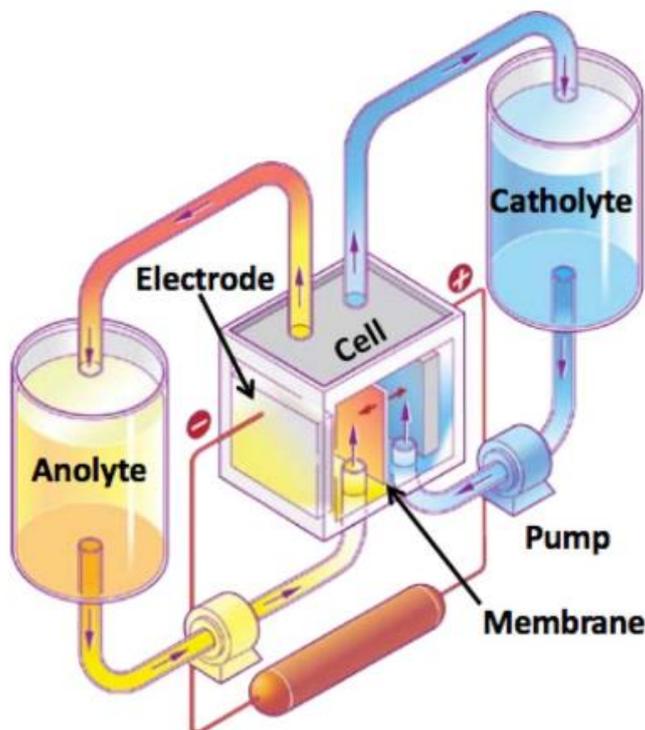


Figura 1-1. Esquema geral de uma bateria de fluxo redox (adaptado de CHAMLALA et al., 2014).

Além das aplicações com baterias de grande porte, a miniaturização de RFBs pode abrir novos horizontes tecnológicos, ajudando a superar a barreira de custos que tem impedido que este tipo de dispositivo torne-se amplamente utilizado (STEPHAN et al., 2016). Entre as aplicações que poderiam se beneficiar da estratégia de miniaturização e descentralização de RFBs, a indústria eletrônica se destaca. Inspirada pela multifunção característica do sistema circulatório de seres vivos, a integração de RFBs com componentes eletrônicos poderia permitir uma aplicação de dupla função, na qual os fluidos circulando pela bateria de fluxo são responsáveis tanto pela entrega de energia quanto pelo resfriamento do circuito. Em centros de processamento de dados (*data centers* em inglês), por exemplo, existe a perspectiva de melhoria da eficiência energética combinando a retirada de calor e a distribuição de energia em um único módulo. Este sistema funcionaria simultaneamente como uma bateria de fluxo e um trocador de calor capaz de complementar ou substituir completamente as tecnologias

convencionais. A direta integração da distribuição de energia via RFBs com componentes eletrônicos em um mesmo substrato permite a redução do número de conexões de energia, etapas de transformação de tensão e comprimento total da fiação (RUCH et al., 2011). Estas características podem levar a maior disponibilidade de espaço para conexões lógicas e a um custo reduzido de suprimento de energia para centros de processamento de dados (GOVINDAN et al., 2012; BARROSO et al., 2013; KATSAK et al., 2013).

A integração mencionada requer esforços de redução do tamanho de RFBs para que estas se tornem compatíveis com as dimensões típicas de dispositivos eletrônicos – isto é, da ordem de 1 cm² para um microprocessador – e, também, de aumento da densidade de potência para ser capaz de lidar com a alta demanda por energia elétrica. A diminuição de tamanho pode potencialmente diminuir o custo das células devido ao uso de membranas reduzidas (quando estas são aplicadas) e à redução das dimensões da célula como um todo (JANOSCHKA et al., 2015; PERRY & WEBER, 2016). Tal necessidade impõe uma ênfase diferente em comparação com as correntes principais de pesquisa em baterias de fluxo, as quais miram em maiores eficiências energéticas e de tensão, em vez de focar na densidade de potência. Esta afirmação pode ser corroborada ao notar que a maior parte das densidades de potência reportadas anteriormente para RFBs são significativamente menores do que 1 W/cm² (AARON et al., 2012; LIU et al., 2012; HUSKINSON et al., 2014; LIN et al., 2015). No entanto, os benefícios de baterias de fluxo com alta densidade de potência não são restritos à particular aplicação em dispositivos eletrônicos, e alguns grupos têm buscado densidades de potência mais altas em seus trabalhos como um meio de redução dos custos (PERRY et al., 2013; CHEN et al., 2016; ELGAMMAL et al., 2017).

Com a máxima densidade de potência como objetivo primário e analisando o desempenho de RFBs durante processos de carga ou descarga, existem três principais fatores que contribuem para o desvio de uma tensão de equilíbrio eletroquímico ideal constante: perdas cinéticas, perdas ôhmicas e deficiência no transporte de massa (WEBER et al., 2011). Adicionalmente, a perda de carga se torna um fator crucial no desempenho geral destes dispositivos com canais de pequenas dimensões, haja vista que a potência necessária para o bombeamento é diretamente proporcional à queda de pressão. Dos mecanismos de perda mencionados, a deficiência no transporte de massa é o foco principal deste trabalho.

Duas estratégias podem ser adotadas para a miniaturização de baterias de fluxo redox. A primeira consiste na simples miniaturização de conceitos tradicionais com o emprego de separadores – seletivos ou não –, já desenvolvidos para aplicações da tecnologia em grandes escalas. No entanto, já a partir do início do século XXI, uma nova proposta começou a ser pesquisada. Com o avanço das técnicas de microfabricação e o surgimento do campo da microfluídica, a possibilidade do desenvolvimento tanto de células combustíveis quanto de RFBs sem a utilização de custosas membranas seletivas de íons se tornou realidade (FERRIGNO et al., 2002; CHOBAN et al., 2004; CHOBAN et al. 2005). As dimensões reduzidas de dispositivos microfluídicos mantêm os escoamentos com números de Reynolds baixos o suficiente para que se enquadrem no regime laminar. Sem a presença do transporte turbulento, a mistura através da interface entre dois fluidos escoando lado a lado será limitada pela difusão molecular, criando, assim, uma espécie de separador virtual. Ao garantir que a região afetada pela difusão das espécies não atinge as regiões reativas, evitando a mistura dos potenciais eletroquímicos, a membrana se torna dispensável.

1.2. Objetivos

Tendo em vista as maiores dificuldades no transporte de massa para as superfícies reativas com escoamentos laminares típicos de baterias de fluxo redox de pequena escala, o projeto racional dos caminhos percorridos pelas soluções de eletrólitos, sendo o principal fator a limitar o transporte de massa, é intensamente estudado. Em um primeiro momento, no contexto de baterias de fluxo com membrana seletiva de íons, uma nova geometria de redes fluídicas com a introdução de canais corrugados alternando periodicamente entre constrição e expansão é proposta, contrastando com os canais retos comumente utilizados. A corrugação intenciona a deflexão parcial do escoamento de eletrólitos para o interior do eletrodo poroso. A forma ondulatória básica escolhida para o projeto das paredes dos canais foi a trapezoidal. O conceito de canais corrugados combina vantagens associadas às geometrias reportadas na literatura, podendo estas ser consideradas casos extremos direcionando nenhum ou todo o escoamento de eletrólitos para o interior do eletrodo (DENNISON et al., 2015). Com o estrangulamento do escoamento nas seções mais estreitas de cada canal corrugado, somente parte do escoamento da solução de eletrólitos penetra efetivamente o eletrodo poroso, enquanto o restante do líquido

permanece escoando no interior do canal. Este fato oferece maior flexibilidade projeto para um melhor equilíbrio entre maximização do transporte de massa e minimização da perda de carga em comparação com as geometrias de redes fluídicas já reportadas na literatura.

Para investigar o mecanismo de melhoria do transporte de massa postulado com a introdução da geometria corrugada nos canais, primeiramente, uma análise de fluidodinâmica computacional (CFD na sigla em inglês) foi conduzida. Baseado nos resultados computacionais, redes fluídicas foram fabricadas com técnicas de manufatura aditiva contendo a nova geometria com diferentes graus de estreitamento do caminho percorrido pelo escoamento no interior dos canais. Técnicas de prototipagem rápida foram escolhidas por oferecerem baixo custo e versatilidade na fabricação das redes de canais (HUDKINS et al., 2016). No total, quatro diferentes redes fluídicas foram comparadas. A configuração *flow-by* com canais retos e paralelos foi utilizada como referência, em razão de ter suas características bem conhecidas. As outras três geometrias serão detalhadas ao longo do Capítulo 3.

Inicialmente, medidas com baixa concentração, usando quinona e cianeto de ferro em meio alcalino (LIN et al., 2015), foram feitas devido à dominância dos efeitos do transporte de massa nessas condições. Este fato permite uma avaliação direta das características do transporte de massa com a ajuda da densidade de corrente limite, ou seja, a corrente obtida quando o transporte das espécies para as superfícies reativas é muito mais lento do que as reações de oxirredução. Em seguida, experimentos com altas concentrações, próximas à saturação do católito, foram realizados e as curvas de tensão da célula em função da corrente por ela produzida (denominada curva de polarização) foram medidas e analisadas para cada uma das redes fluídicas propostas. O efeito das redes de canais no desempenho geral da RFB, considerando a minimização das perdas por deficiências no transporte de massa como o principal parâmetro ajustável, foi investigado de maneira minuciosa. A escala da densidade de corrente em certa tensão com um número de Reynolds característico foi investigada. Finalmente, o equilíbrio entre potência produzida e potência despendida no bombeamento dos eletrólitos como função da vazão volumétrica é discutido.

Em face do baixo custo e facilidade construtiva inerentes das baterias de fluxo sem membrana para aplicações onde a miniaturização destes dispositivos se faz necessária, um estudo numérico detalhado das características do transporte de massa deste conceito foi realizado. A ausência de uma membrana seletiva de íons traz uma

maior complexidade de projeto das baterias de fluxo, devido à imperatividade de se manter uma separação adequada entre os eletrólitos, mesmo com ambos estando em contato direto. Para um melhor entendimento de como as espécies se comportam no interior de baterias de fluxo microfluidicas sem membrana, uma análise analítica simplificada de camada limite é desenvolvida para um canal de placas paralelas com eletrodos sólidos. Os resultados obtidos permitem a determinação dos principais parâmetros operacionais e construtivos em uma RFB que afetam o seu desempenho, no que se refere ao transporte de massa. Limitações inerentes ao conceito de baterias de fluxo sem membrana também são discutidas.

Em seguida, um caso simples com eletrodos porosos dispostos em um canal de placas paralelas foi selecionado para uma avaliação teórica de suas características e para comparação direta com os resultados da análise de camada limite para RFBs que empregam eletrodos sólidos. Com a necessidade de alta confiabilidade dos resultados obtidos, a GITT foi escolhida como metodologia de solução para os modelos diferenciais parciais pertinentes.

Para a aplicação da GITT a escoamentos em canais parcialmente ocupados por meios porosos, avanços devem ser feitos na técnica, sobretudo no emprego da formulação em domínio único às equações de Navier-Stokes. Para atingir tal objetivo, um novo problema de autovalor contendo informações sobre a variação abrupta das propriedades físicas é proposto, cuja solução é utilizada como base para a expansão em autofunções do campo vetorial de velocidades. Uma nova interpretação para a expansão em autofunções é apresentada, na qual o campo de velocidades pode ser determinado considerando a influência de um número infinito de vórtices perturbando um escoamento base. Esta proposição recupera automaticamente, como um caso especial, a formulação em função corrente para problemas bidimensionais. A metodologia é aplicada em um canal de placas paralelas parcialmente ocupado por meios porosos, sob condições de desenvolvimento hidrodinâmico e de escoamento laminar. Uma verificação detalhada com resultados de uma análise de elementos finitos (FEA na sigla em inglês) é realizada e resultados de referência para a situação física são oferecidos.

Com a metodologia de solução do escoamento por transformada integral bem estabelecida, uma análise do transporte de massa de espécies eletroquímicas se segue. Impondo uma taxa de reação compatível com a limitação por transporte de massa, i.e., concentração nula na superfície reativa, um problema de convecção em desenvolvimento hidrodinâmico e de transporte de massa é solucionado com o uso da

GITT em formulação de domínio único. Resultados para o campo de concentração de uma espécie eletroquímica típica são analisados para determinar os efeitos tanto do número de Reynolds quanto da espessura relativa do eletrodo poroso no aparecimento do fenômeno de mistura de potenciais. Uma análise da influência do comprimento do eletrodo na densidade de corrente é oferecida e a importância da consideração do desenvolvimento simultâneo é demonstrada por meio da comparação com um caso com escoamento completamente desenvolvido que fora resolvido analiticamente. A escala da densidade de corrente com o número de Reynolds também é tema de análise e interpretações físicas desta grandeza são estabelecidas.

Envisionando uma miniaturização ainda maior de baterias de fluxo, sobretudo tendo aplicações em eletrônica em mente, a análise de RFBs sem membrana continua propondo uma alternativa ao uso de eletrodos porosos comerciais. Tomando inspiração pela bem-sucedida aplicação de canais de paredes corrugadas em RFBs com membrana, uma geometria similar é proposta para aumentar a área reativa por unidade de volume e diminuir a escala em que o transporte de massa se dá. Uma análise teórica com a utilização da GITT para a solução das equações de Navier-Stokes e de transporte de massa das espécies em condições de limitação de transporte de massa é feita. Para o escoamento, a mesma decomposição em um campo de velocidades base e um infinito número de vórtices é empregada. Os resultados servirão para determinar a viabilidade, na pequena escala, dos canais corrugados como meio de aprimoramento do transporte de massa. Para tanto, efeitos tanto do número de Reynolds quanto da amplitude da corrugação sobre a densidade de corrente, a conversão de reagentes e a separação dos eletrólitos em relação ao eletrodo para o qual não foram designados são investigados.

Avanços no uso de RFBs sem membrana e com eletrodos sólidos facilitaria uma aplicação com tripla função em centros de processamento de dados com uma redução da escala das células, limitada apenas pelo processo de fabricação adotado. A diminuição da distância entre os eletrodos permitiria que a comunicação entre as diferentes camadas de componentes lógicos, previstas na literatura (RUCH et al., 2011), seja eficientemente feita através das soluções de eletrólitos, se somando as já estabelecidas funções de retirada de calor e fornecimento de energia (MARSCHESKI et al., 2017a).

1.3. Organização do Trabalho

No Capítulo 2 uma revisão bibliográfica dos assuntos abordados na tese é oferecida. Começando pelos trabalhos que fazem uso de membranas seletivas de íons e explorando a alternativa de usar o escoamento laminar para evitar a mistura dos eletrólitos. A modelagem e análise teórica de RFBs também são contempladas. Uma breve revisão da modelagem de meios porosos e da Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT) são oferecidas.

No Capítulo 3 a solução envolvendo a mera miniaturização de uma configuração construtiva típica de RFBs com uso de membrana seletiva de íons é analisada tanto do ponto de vista teórico, quanto experimental.

No Capítulo 4 avanços na Técnica da Transformada Integral Generalizada são feitos para lidar com aplicações das equações de Navier-Stokes a meios heterogêneos e a domínios irregulares. Os casos específicos escolhidos são condizentes com os desenvolvimentos subsequentes aplicados a RFBs sem membrana.

No Capítulo 5 a possibilidade do uso do escoamento laminar típico de dispositivos microfluídicos para prescindir do uso das caras membranas seletivas de íons é investigada. Por sua vez, este Capítulo se divide em três partes. Inicialmente, uma análise simplificada da camada limite de esgotamento para uma RFB de eletrodos sólidos paralelos é realizada com um método aproximado de similaridade. Na segunda, desenvolvida na seção 5.2, o transporte de massa em uma aplicação com eletrodos porosos em configuração *flow-by* é analisado teoricamente com o uso da GITT. Em um terceiro momento, ao longo da seção 5.3, uma aplicação envolvendo eletrodos sólidos e corrugação dos canais é investigada.

No Capítulo 6, conclusões gerais sobre os resultados obtidos são tecidas, bem como perspectivas de novos trabalhos são oferecidas.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1. Baterias de Fluxo Redox com Membrana Seletiva de Íons

Uma das principais estratégias para a melhoria do transporte de massa em RFBs é o projeto racional das redes de canais direcionando o escoamento dos eletrólitos. Geometrias selecionadas dentre as já publicadas são ilustradas na Figura 2-1. Entre os projetos dessas redes de canais reportados na literatura, três deles são aqui destacados.

O primeiro é o básico *flow-through*, no qual todo o volume de eletrólitos é forçado a entrar em um eletrodo poroso posicionado no interior de um canal. Este conceito minimiza as perdas relacionadas ao transporte de massa, mas tem a séria desvantagem de ser restrito às baixas vazões devido às altas perdas de carga impostas pelo meio poroso (TRAINHAM & NEWMAN, 1981; KUMAR & JAYANTI, 2016; HOUSER et al., 2017).

O outro extremo no balanço entre transporte de massa e perda de carga é o conceito *flow-by*, cujas duas configurações de canais mais utilizadas são mostradas na Figura 2-1. Normalmente aplicado com canais paralelos ou em serpentina, este tipo de configuração oferece, no caso com canais paralelos, o pior desempenho do ponto de vista do transporte de massa, graças a um mecanismo fortemente dependente da difusão. A principal vantagem da configuração *flow-by* é apresentar perdas de carga significativamente mais baixas do que a configuração *flow-through* (AARON et al., 2012; JYOTHI-LATHA & JAYANTI, 2014; DENNISON et al., 2015; KUMAR & JAYANTI, 2016; HOUSER et al., 2017).

Uma abordagem intermediária entre as duas mencionadas anteriormente é aquela conhecida como rede de canais interdigitados (DARLING & PERRY, 2014; DENNISON et al., 2015; KUMAR & JAYANTI, 2016; HOUSER et al., 2017; GERHARDT et al., 2018), ilustrada em detalhes pela imagem mais à direita da Figura 2-1. Esta proposta visa um melhor equilíbrio entre as vantagens e desvantagens das configurações *flow-through* e *flow-by* através do posicionamento de canais paralelos alternativamente com uma de suas extremidades fechada. Desta maneira, o fluido continua a escoar majoritariamente dentro de canais livres, enquanto é forçado, eventualmente, a cruzar para um canal adjacente através do eletrodo poroso posicionado no topo da rede de canais. Esta abordagem rendeu bons resultados, com uma densidade

de potência de $1,3 \text{ W/cm}^2$ sendo reportada para uma bateria de fluxo de vanádio (PERRY et al., 2013). Uma variante das redes fluídicas interdigitadas foi reportada na literatura, na qual os canais são abertos no próprio eletrodo de feltro de carbono, em vez de usinados em uma peça adjacente (BHATTARAI et al., 2017). Esta modificação permite uma diminuição das perdas com bombeamento em relação aos canais interdigitados convencionais, o que permite que eficiências energéticas de até 89% sejam obtidas.

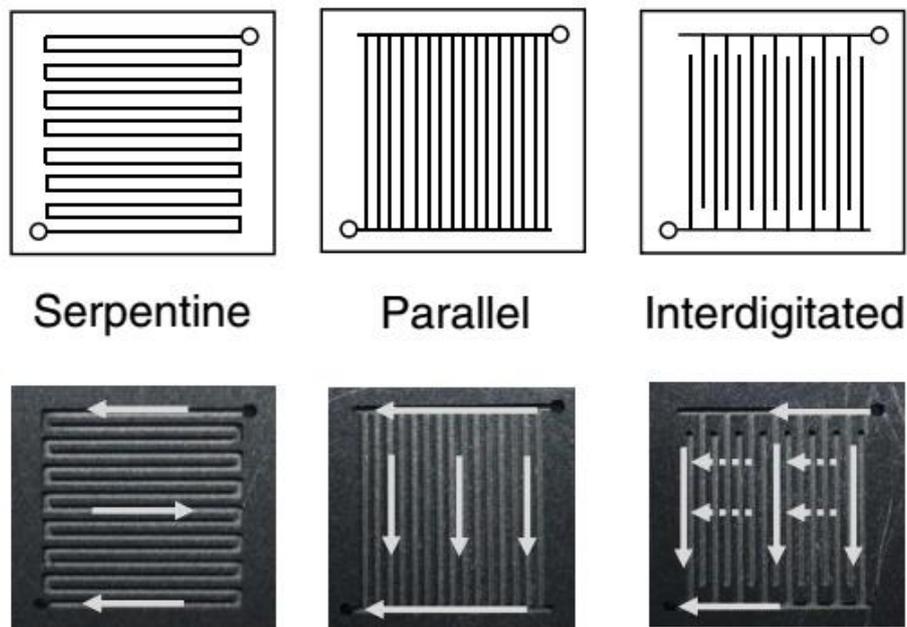


Figura 2-1. Ilustração das redes fluídicas reportadas mais utilizadas (adaptada de DENNISON et al., 2015)

Mais recentemente, uma melhoria do conceito de canais interdigitados foi proposta, com a adição de afunilamento dos canais e múltiplos passes (MARSCHEWSKI et al., 2017a), conforme ilustrado na Figura 2-2. O afunilamento foi introduzido para homogeneizar o escoamento no interior do eletrodo poroso e, portanto, para reduzir a resistência ao transporte de massa para as superfícies reativas ocasionada pelo esgotamento de eletrólitos em certas partes do eletrodo. A estratégia de múltiplos passes é focada na melhoria da conversão de eletrólitos além do limite imposto por um único passe pelo eletrodo e no aumento da velocidade superficial no interior do meio poroso. Resultados promissores foram alcançados com uma densidade de potência máxima produzida de $1,4 \text{ W/cm}^2$ para uma bateria de fluxo alcalina de quinona (LIN et al., 2015).

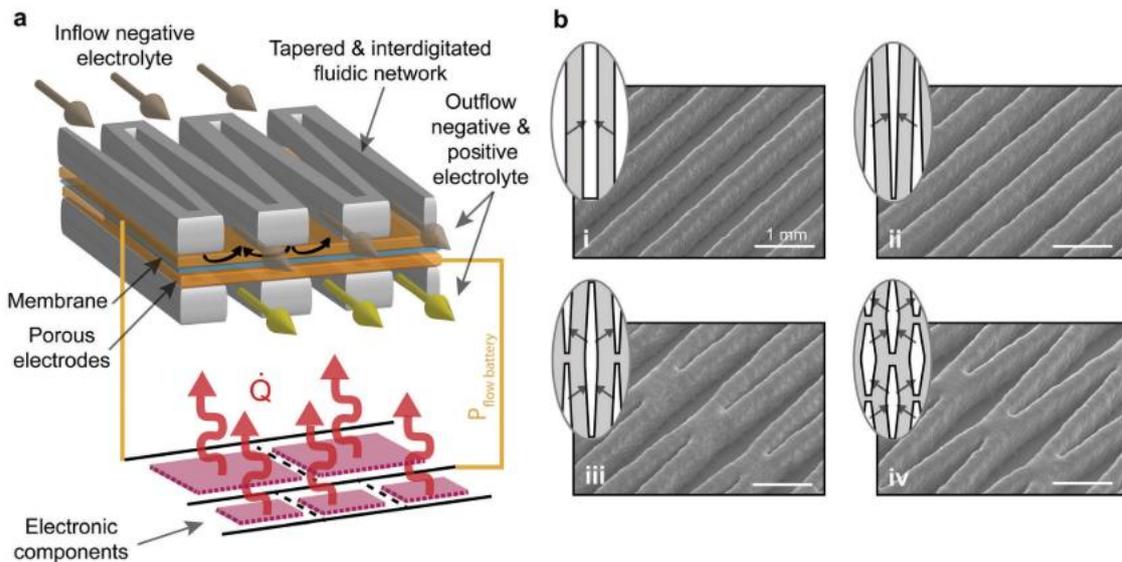


Figura 2-2. Ilustração das redes fluídicas com canais intedigitados, afunilamento e múltiplos passes (adaptado de MARSCHEWSKI et al., 2017a).

2.2. Baterias de Fluxo Redox sem Membrana

Baterias de fluxo sem membrana se notabilizam pelo uso do escoamento laminar típico de dispositivos microfluídicos para limitar a mistura de dois fluidos contendo espécies eletroquímicas diferentes e, conseqüentemente, evitando o contato dos eletrólitos com os eletrodos para os quais não foram designados (fenômeno conhecido como mistura de potenciais) e a queda de desempenho sem a necessidade do uso de um separador físico. Uma construção simples deste tipo de bateria é como a mostrada na Figura 2-3. Nela, dois eletrodos planos sólidos são opostos com o escoamento estratificado de dois fluidos entre eles (GOULET & KJEANG, 2014).

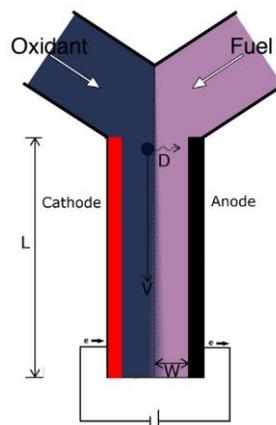


Figura 2-3. Ilustração de uma bateria de fluxo sem membrana com eletrodos sólidos e planos (adaptado de GOULET & KJEANG, 2014)

O mecanismo de transporte de massa fortemente baseado na difusão em escoamentos laminares típicos de RFBs microfluídicas sem membrana também se manifesta no fornecimento de reagentes aos locais de reação. Maneiras de superar esta dificuldade vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos.

A diminuição da distância entre os eletrodos foi uma das primeiras estratégias empregadas com o intuito de diminuir a espessura da camada limite de esgotamento de reagentes, diminuindo, assim, a resistência ao transporte de massa para as superfícies reativas (BAZYLAK et al., 2005). No mesmo trabalho, o afinilamento de eletrodos posicionados perpendicularmente à interface entre os eletrólitos de potenciais diferentes também foi sugerido como uma estratégia para aumentar a densidade de corrente elétrica produzida. À medida que a camada limite de esgotamento cresce à jusante, o eletrodo diminui sua largura, evitando regiões com esgotamento severo de reagentes.

O conceito de célula planar, o qual maximiza a área de contato entre os eletrólitos e os eletrodos, mesmo com a distância entre os últimos sendo diminuída (COHEN et al., 2005a; COHEN et al., 2005b), contribuiu ainda mais para o projeto racional tanto de células combustíveis quanto de RFBs.

Estratégias ativas de fornecimento de reagentes e de retirada de produtos das reações oxidação e redução ao longo do canal que transporta as soluções de eletrólitos também foram reportadas na literatura (YOON et al., 2006). No entanto, pecam por excesso de complexidade e de custos para fabricação e operação.

Misturadores passivos desenvolvidos previamente para dispositivos microfluídicos (STROOCK et al., 2002) foram utilizados no contexto de RFBs com o intuito de intensificar o transporte de massa para as superfícies reativas, mas sem prejudicar a integridade da interface entre as duas soluções de eletrólitos. A Figura 2-4 mostra as estruturas do misturador passivo mais empregado para este propósito, o qual imita uma espinha de peixe (DA MOTA et al., 2012; MARSCHEWSKI et al., 2015; MARSCHEWSKI et al., 2017b). Os vórtices contrarrotativos gerados por este tipo de estrutura aumentam o fluxo convectivo em direção aos eletrodos, com o efeito colateral de intensificar a mistura entre os dois fluidos e, conseqüentemente, aumentar a probabilidade de ocorrência do fenômeno de mistura dos potenciais.

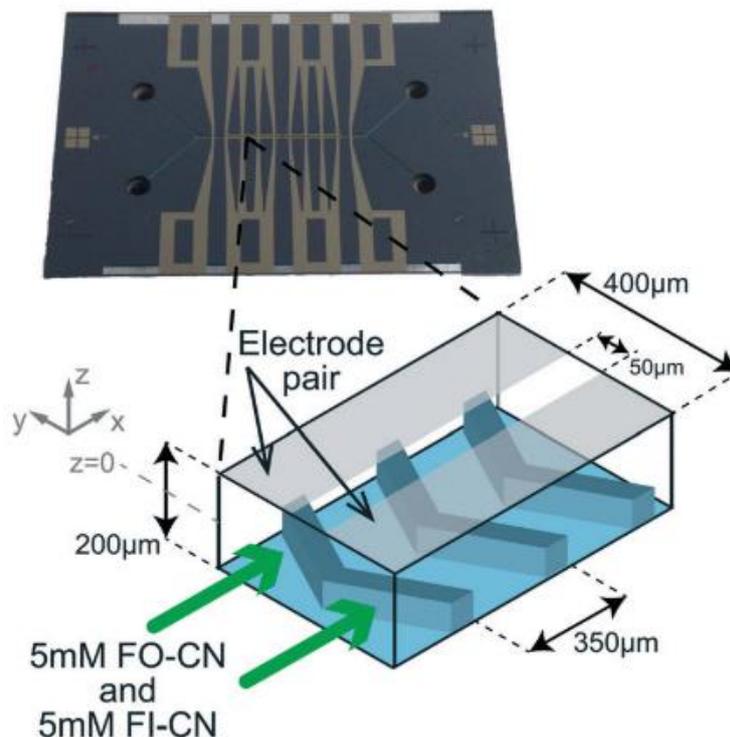


Figura 2-4. Bateria de fluxo redox sem membrana usando micromisturadores passivos do tipo “espinha de peixe” para promover o transporte de massa para os eletrodos (adaptado de MARSCHEWSKI et al., 2015).

O uso de eletrodos porosos de carbono foi explorado como uma forma de aumentar significativamente a área para a reação por unidade de volume, com resultados satisfatórios para células como a mostrada na Figura 2-5 (KJEANG et al., 2008; LEE & KJEANG, 2013; LEE et al., 2013; IBRAHIM et al., 2016). Desempenho comparável ao das baterias de fluxo redox com membrana foi obtido recentemente para uma bateria de hidrogênio-bromo com eletrodos porosos de carbono, atingindo uma densidade de potência de $0,925 \text{ W/cm}^2$ (SUSS et al., 2016). Ademais, estratégias foram desenvolvidas para aumentar ainda mais a área de superfície dos eletrodos porosos com o uso de nanotubos de carbono, sendo eles depositados *a priori* (GOULET et al., 2016) ou diluídos nas próprias soluções de espécies eletroquímicas e depositados durante a operação (GOULET et al., 2017). Este tipo de operação permite maximizar os depósitos de nanotubos de carbono nas regiões por onde passa a maior quantidade de espécies reativas, otimizando seu uso. Densidades de potência de até $2,0 \text{ W/cm}^2$ foram obtidas dessa maneira usando uma bateria de vanádio (GOULET et al., 2017).

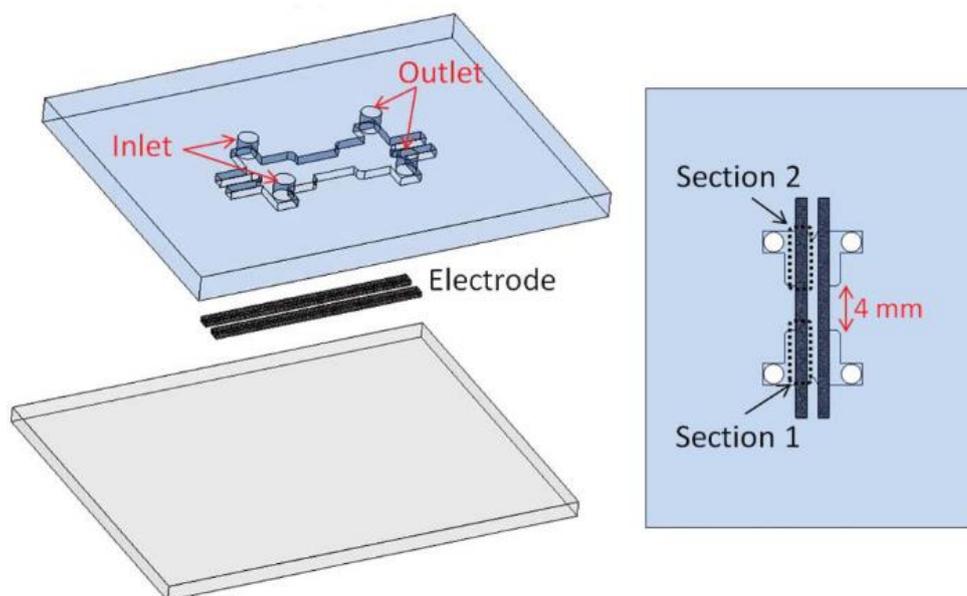


Figura 2-5. Bateria de fluxo redox sem membrana com eletrodos porosos de carbono em configuração flow-through (adaptado de LEE et al., 2013).

2.3. Modelagem e Análise Teórica de Baterias de Fluxo Redox

Extensas campanhas experimentais para o teste de baterias de fluxo redox em diferentes configurações e projetos podem ser consideravelmente custosas. Por isso, com o avanço das técnicas de solução numérica de equações diferenciais parciais das últimas décadas, simulações para a aferição e previsão do desempenho dos dispositivos se tornaram cada vez mais comuns (WEBER et al., 2011). Este tipo de problema envolve múltiplas físicas e um alto grau de complexidade. Para a completa avaliação de uma bateria de fluxo redox, é comum ser necessária a solução do escoamento, do transporte de massa de cada uma das espécies, da conservação de cargas e da cinética das reações envolvidas. Sobretudo a modelagem da cinética das reações pode ser complexa, com o mecanismo exato da reação podendo ser até mesmo desconhecido. Porém, usando modificações específicas da clássica equação de Butler-Volmer (BARD & FAULKNER, 2001), vários modelos com precisão suficiente para os propósitos da engenharia foram desenvolvidos ao longo dos anos.

Para as baterias de fluxo de vanádio, a modelagem da cinética das reações com a equação de Butler-Volmer permitiu a avaliação de dispositivos tanto em regime permanente quanto em transiente (SHAH et al., 2008; AL-FETLAWI et al., 2009; WON et al., 2016). Diferentes geometrias de célula e seus efeitos nas variáveis de desempenho também já foram tema de trabalho anterior (XU et al., 2013). Modelos para

baterias de Fe/Cr (FEDKIW & WATTS, 1984), de Bromo/Polissulfeto (SCAMMAN et al., 2009a; SCAMMAN et al., 2009b) e Hidrogênio/Bromo (BRAFF et al., 2013a; BRAFF et al., 2013b) também foram desenvolvidos com modificações da equação de Butler-Volmer. No âmbito de baterias de fluxo sem membrana, o modelo desenvolvido anteriormente para baterias de fluxo de vanádio com membrana foi simplificado e resultados satisfatórios foram obtidos na comparação com resultados experimentais (KRISHNAMURTHY et al., 2011).

Uma modelagem simples, focada no transporte de massa, é possível ao considerar a densidade de corrente limite. Esta condição se manifesta quando a escala de tempo de consumo dos reagentes pelas reações de oxidação e redução é muito menor do que a escala de tempo de transporte de espécies para as superfícies reativas. Modelando as reações como instantâneas e impondo uma concentração de reagentes nula na superfície reativa, uma análise com influência única do transporte de massa pode ser conduzida (BRAFF et al., 2013a; BRAFF et al., 2013b). Sem as complicações tanto de modelagem quanto de solução dos modelos completos envolvendo a cinética das reações, tal abordagem pode até mesmo gerar relações analíticas para casos mais simples.

2.4. Modelagem de Meios Porosos

No projeto de baterias de fluxo é bastante comum o uso de eletrodos porosos de carbono. Este tipo de eletrodo oferece grande área de superfície reativa por unidade de volume, permitindo melhorias significativas no transporte de massa e na cinética das reações de oxidação e redução. Portanto, meios de modelagem e solução numérica de problemas envolvendo canais parcialmente ocupados por meios porosos são cruciais para uma análise detalhada do transporte de massa das espécies em baterias de fluxo.

Ao longo dos anos, vários esforços foram despendidos no desenvolvimento de melhores estratégias de modelagem para escoamentos em regiões adjacentes de fluidos e sólidos porosos. Estes trabalhos têm como foco principal a não-trivial modelagem da interface entre o escoamento do fluido livre e aquele no interior do meio poroso. Alguns dos primeiros trabalhos nessa área abordaram esta situação física com um modelo em dois domínios com a equação de Darcy na região porosa e as equações de Navier-Stokes para o escoamento livre (BEAVERS & JOSEPH, 1967; NIELD, 1977; POULIKAKOS et al., 1986). O acoplamento entre as duas equações foi alcançado com a imposição de

uma condição de contorno semi-empírica de deslizamento na interface entre a camada de fluido livre e o meio poroso.

A adoção da correção viscosa de Brinkman para a lei de Darcy (BRINKMAN, 1949), derivada rigorosamente em um momento posterior em conjunto com a introdução do conceito de viscosidade efetiva (WHITAKER, 1986), permite o emprego de condições de contorno de continuidade na interface entre o fluido e o meio poroso. Uma demonstração da equivalência entre o modelo de dois domínios com a equação de Darcy para o meio poroso e um modelo de dois domínios com a correção de Brinkman aplicada em conjunto com condições de contorno de continuidade foi reportada na literatura (NEALE & NADER, 1974). Esta paridade entre os dois modelos só é assegurada quando um coeficiente de deslizamento proporcional à raiz quadrada da viscosidade efetiva do meio poroso é adotado.

A modelagem das condições de contorno entre uma camada de fluido e uma camada de meio poroso saturado com este mesmo fluido foi reportada na literatura (OCHOA-TAPIA & WHITAKER, 1995a; OCHOA-TAPIA & WHITAKER, 1995b). Contrastando com a condição de salto no vetor velocidade utilizada em alguns dos trabalhos anteriores para compatibilizar as equações de Darcy com as de Navier-Stokes na interface, estes trabalhos propuseram o uso da continuidade do vetor velocidade e uma condição semi-empírica de salto da tensão como condições de contorno quando a correção de Brinkman é empregada.

No contexto de estabilidade linear da convecção natural em camadas de fluido e porosa superpostas, o emprego de uma condição de salto para o vetor velocidade em conjunto com a equação de Darcy para o meio poroso foi comparada na literatura com o uso da correção de Brinkman com continuidade da velocidade e da tensão na interface entre a camada fluida e a porosa. Ademais, uma alternativa interessante propondo uma formulação em domínio único do problema físico foi incluída (HIRATA et al., 2006; 2007). Em vez de modelar as duas regiões individualmente, um único conjunto de equações com diferentes propriedades definidas sob contornos apropriados do fluido e do meio poroso foi utilizado. A formulação em domínio único mostrou um desvio considerável das curvas de estabilidade daquelas obtidas com os tradicionais modelos com duas equações. Contudo, um trabalho posterior mostrou que tal desvio se devia a efeitos localizados da variação abrupta das propriedades físicas na interface entre o fluido e o meio poroso (HIRATA et al., 2009).

2.5. Transformada Integral Generalizada (GITT)

A capacidade de métodos numéricos baseados na discretização do domínio, tais como os métodos de diferenças finitas, volumes finitos e elementos finitos, para solucionar uma ampla gama de problemas físicos de alta complexidade, fez com que estas técnicas se tornassem onipresentes em cálculos científicos e de engenharia. No entanto, resultados de referência ainda são necessários para a verificação dos códigos computacionais desenvolvidos, em face dos inerentes erros numéricos associados com as metodologias com discretização do domínio. Métodos puramente analíticos são capazes de fornecer resultados de referência com qualquer precisão requerida, mas são normalmente restritos a problemas lineares simples em geometrias regulares. Ainda assim, sua importância foi reconhecida no campo das baterias de fluxo, e trabalhos com o intuito de desenvolver relações analíticas para a fácil avaliação do desempenho deste tipo de dispositivo já foram realizados (BRAFF et al., 2013a; BRAFF et al., 2013b).

Com o objetivo de estender a aplicabilidade de metodologias analíticas, métodos conhecidos como híbridos numérico-analíticos foram propostos para a solução de problemas de maior complexidade ao longo das últimas décadas. Entre estes métodos, a Técnica da Transformada Integral Generalizada (*Generalized Integral Transform Technique*, GITT na sigla em inglês) provou ser uma metodologia bastante geral, capaz de resolver problemas de difusão e convecção-difusão com propriedades variáveis, fronteiras móveis, termos fontes não-lineares, domínios irregulares e etc. As principais vantagens desta metodologia são o controle automático de erro e o moderado aumento do custo computacional com a adição de variáveis independentes. Uma descrição completa do método e uma revisão minuciosa das aplicações da GITT podem ser encontradas em alguns trabalhos de referência (COTTA, 1993; COTTA & MIKHAILOV, 1997; COTTA, 1998; COTTA et al., 2016). Em relação à solução de escoamentos, a GITT foi aplicada às formulações tanto em termos de variáveis primitivas (CARVALHO et al., 1993; MACHADO & COTTA, 1995; BOLIVAR et al., 1998; LIMA et al., 2007) quanto em função corrente (PEREZ-GUERRERO & COTTA, 1992; 1995; LIMA et al., 1997; PEREIRA et al., 1998; LEAL et al., 2000; PEREZ-GUERRERO et al., 2000; SILVA et al., 2011; MATT et al., 2017). A última foi, em geral, a favorita ao satisfazer a equação de continuidade automaticamente e ao oferecer melhores características de convergência, apesar de ser restrita a escoamentos bidimensionais. No caso de escoamentos tridimensionais, a formulação em termos de

potenciais escalar e vetorial foi também considerada (QUARESMA & COTTA, 1997). Porém, esta proposta não conta com a vantagem de colapsar as equações de conservação de momento linear em um único sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs), como é possível com o uso da função corrente para casos bidimensionais. Uma alternativa de solução de escoamentos incompressíveis através da transformada integral usando autofunções vetoriais foi recentemente reportada na literatura (LISBOA et al., 2019). O procedimento proposto não está limitado a geometrias bidimensionais e geometrias regulares, ampliando a aplicabilidade de metodologias de transformada integral na solução de escoamentos mais complexos.

Em anos recentes, uma nova estratégia de solução usando o ferramental da GITT, conhecida como formulação em domínio único, tem sido desenvolvida para permitir um tratamento mais direto de problemas de convecção-difusão em meios heterogêneos e com geometrias complexas (KNUPP et al., 2012; 2013a; 2013b; 2014; 2015a; 2015b; SOUZA et al., 2016). As equações de Navier-Stokes em meios heterogêneos também foram resolvidas usando esta estratégia (LISBOA et al., 2018). A formulação em domínio único propõe o tratamento dos diferentes meios e das irregularidades do domínio através de propriedades físicas e termos fonte com variações espaciais abruptas. Conforme mencionado, em certo sentido, esta ideia já foi aplicada para a solução do problema de estabilidade linear da convecção natural em cavidades parcialmente ocupadas por um meio poroso (HIRATA et al., 2006; 2007; 2009). No entanto, naquela oportunidade não se vislumbrou a generalidade dessa estratégia, e a formulação em domínio único tem evoluído em uma metodologia mais sistemática, permitindo soluções analíticas em vários casos e aumentando a robustez da abordagem de solução via transformação integral.

Capítulo 3 - Bateria de Fluxo com Membrana

Neste Capítulo, a alternativa de miniaturização da construção típica de baterias de fluxo redox usando membranas seletivas de íons é analisada sob a ótica da aplicação em componentes eletrônicos. Tanto análises experimentais com soluções diluídas e com alta concentração de eletrólitos, quanto uma análise numérica dos fenômenos envolvidos são oferecidas.

3.1. Experimental

3.1.1. Bateria de Fluxo

Seguindo o desenho indicado na Figura 3-1b, redes fluídicas foram fabricadas por *3D LABS GmbH* (St. Georgen, Alemanha) usando uma máquina de impressão 3D (*ProJet HD 3000Plus*) e empregando o fotorpolímero *VisiJet EX200*. Os canais de paredes corrugadas foram arranjados de maneira interligada para uma maior eficiência espacial. Os diferentes desenhos foram rotulados de acordo com as dimensões mostradas na Figura 3-1b, e estão resumidos na Tabela 3-1. Daqui em diante, estes rótulos serão usados para se referir aos diferentes casos propostos. O segmento horizontal do trapezoide, indicado como L na Figura 3-1b, tem um comprimento de 500 μm para todos os casos estudados. Para evitar qualquer caminho preferencial para o fluido, o que poderia ocasionar baixas vazões em alguns canais, o desenho foi feito com $5\frac{1}{2}$ períodos do padrão básico de onda trapezoidal. Esta decisão de projeto tem por objetivo colocar o mesmo número de bocais e expansões no caminho do escoamento dentro de cada canal, assegurando que todos os canais paralelos apresentem a mesma perda de carga e permitindo uma distribuição mais equitativa do escoamento. As dimensões da área ocupada pelos canais de paredes corrugadas foram 1 cm x 1 cm e as paredes dos canais tinham uma espessura de 250 μm . A área ocupada pelos canais de 1 cm^2 será usada como referência para reportar os dados das medidas eletroquímicas.

A membrana disponível comercialmente *DuPont Nafion 115*, pré-tratada com o procedimento descrito por LIN et al. (2015), foi utilizada para os experimentos com baixas concentrações, enquanto a *DuPont Nafion 211*, também tratada e armazenada da mesma maneira (LIN et al., 2015), foi empregada nos experimentos com altas

concentrações. Dois eletrodos porosos (*Spectracarb 2050A-1050* por *Engineered Fibers Technology, LLC*, EUA, pré-tratados com cozimento a 400 °C em ar por 30 horas) foram manualmente cortados com as dimensões de 1,8 cm x 1 cm e posicionados um em cada lado da membrana. Figura 3-1a ilustra a seção da montagem das mais importantes partes funcionais da célula, além de uma indicação da direção do escoamento principal do católito e do anólito.

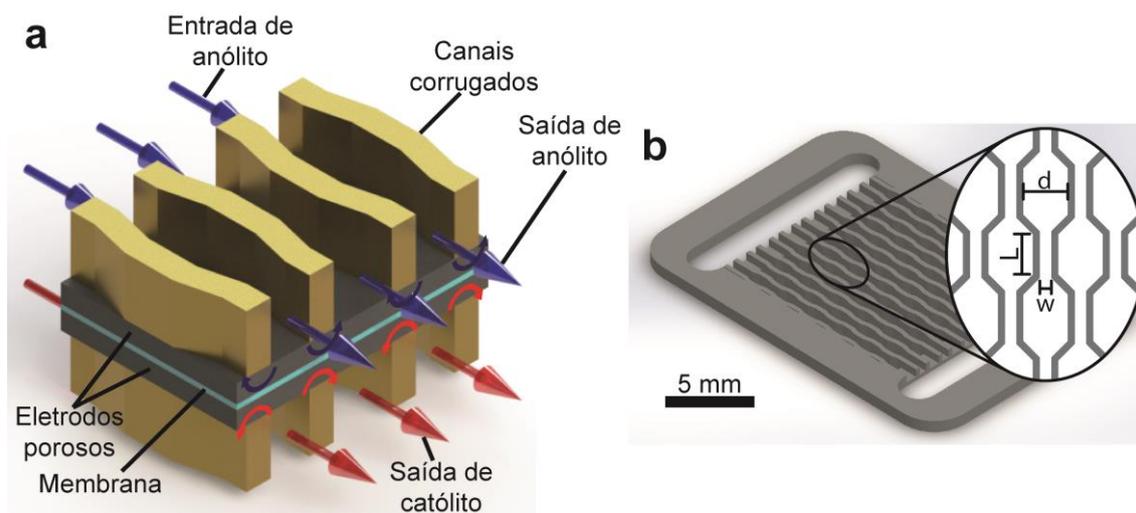


Figura 3-1. Conceito de redes fluídicas com canais de paredes corrugadas (LISBOA et al., 2017). (a) Ilustração de uma seção das partes funcionais mais importantes da célula. A direção do escoamento e o caminho do fluxo de eletrólitos no interior do eletrodo poroso também são indicados (fora de escala). (b) Vistas isométrica e detalhada do desenho das redes fluídicas fabricadas por impressão 3D. O padrão de cada parede dos canais é o de uma onda trapezoidal. Dimensões são indicadas na vista detalhada, d é a largura do canal na seção mais larga, w é a largura do canal na seção mais estreita e L é o comprimento do segmento horizontal do trapezoide.

Nos experimentos com concentrações diluídas, duas placas de grafite preenchidas com resina (*FC-GR347B* por *Graphtek, LLC*, EUA), que foram usinadas para receber as peças impressas em 3D, foram responsáveis pela selagem e agiram como coletores de corrente elétrica. Para os experimentos com altas concentrações, os coletores de corrente, consistindo de placas de grafite expandido com 600 μm de espessura (*Sigracell TF6*, gentilmente cedidos por *SGL CARBON GmbH*, Alemanha), foram posicionados aos pares em cada lado da membrana após serem cortados para permitir a montagem com as peças impressas em 3D. Espaçadores feitos de PTFE reforçado com fibra de vidro (*Maagtechnic AG*, Suíça) foram posicionados ao redor dos

eletrodos de maneira a atingir uma compressão consistente de cerca de 25%, além de garantir uma selagem adequada. Coletores de PVC especialmente projetados foram posicionados em cada um dos lados e o sistema inteiro foi comprimido com o uso de placas de alumínio aparafusadas entre si. Para assegurar a reprodutibilidade da resistência de contato e do selamento, 4 parafusos M8 posicionados próximos a cada um dos 4 vértices das placas de alumínio foram apertados até que um torque de 5 Nm fosse atingido.

Tabela 3-1. Definição dos rótulos para os diferentes desenhos testados.

<i>Rótulo</i>	<i>d (μm)</i>	<i>w (μm)</i>
<i>500-500 (flow-by)</i>	500	500
<i>600-400</i>	600	400
<i>700-300</i>	700	300
<i>800-200</i>	800	200

3.1.2. Circuito Hidráulico e Medidores de Pressão

Um desenho esquemático do circuito hidráulico é fornecido na Figura 3-2. Tubos de PFA (politetrafluoroetileno-co-perfluoropropil vinil éter) em combinação com acessórios de aço inoxidável (*Swagelok*, EUA e *Serto AG*, Suíça) foram usados na montagem do circuito hidráulico. O escoamento tanto dos eletrólitos positivos quanto dos negativos foi conseguido com o uso de bombas de engrenagens (*Fluid-o-Tech s.r.l.*, Itália) e as vazões volumétricas foram medidas com dois medidores de vazão do tipo *Coriolis* (*Cubemass DCI* por *Endress+Hauser AG*, Suíça e *Optimass 3000* por *Krohne GmbH*, Alemanha). Para medir a perda de carga, um transdutor de diferença de pressão (*PD23* por *Omega Engineering Inc.*, EUA) foi posicionado em dois “T’s” tanto na entrada quanto na saída de uma meia-célula do sistema eletroquímico, conforme ilustra a Figura 3-2. O uso do sensor de pressão se limitou a testes com água como fluido de trabalho, para evitar danos químicos ao instrumento. Blocos terminais eletrônicos (*Beckhoff Automation*, Alemanha) em combinação com uma interface *LabVIEW* foram utilizados para a aquisição de dados de vazão e perda de carga.

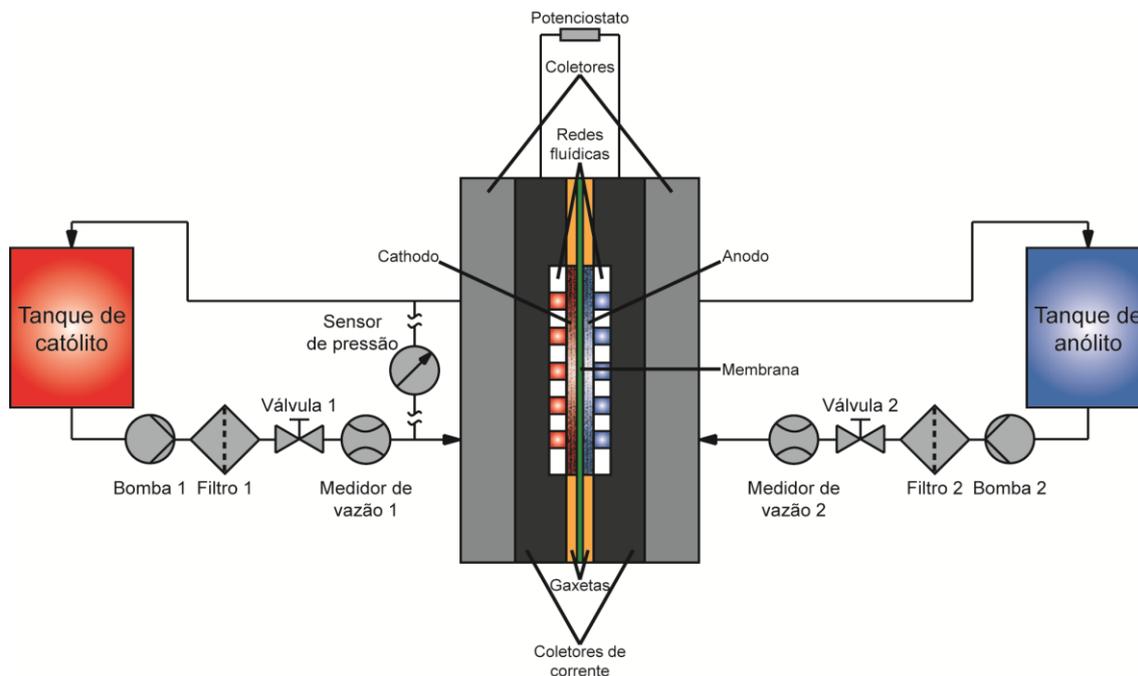
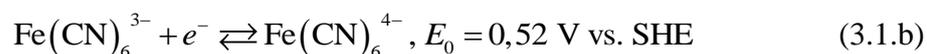
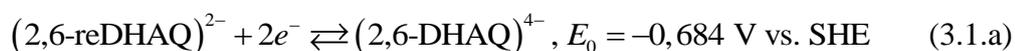


Figura 3-2. Esquemático da célula e do circuito hidráulico (fora de escala) (LISBOA et al., 2017). Sensor de pressão foi conectado somente durante testes com água para evitar danos por ataque químico.

3.1.3. Medidas Eletroquímicas

Componentes químicos para baterias recentemente reportados (LIN et al., 2015) foram escolhidos para a realização dos experimentos por sua não-toxicidade, baixo custo e boas características cinéticas das reações em comparação com a maioria das substâncias químicas propostas anteriormente (NOACK et al., 2015; PAN & WANG, 2015). As equações estequiométricas das reações de oxidação e redução em meio alcalino para a bateria de quinona/ferrocianeto são apresentadas abaixo:



Para o preparo das soluções, 2,6-dihidroxi-antraquinona (2,6-DHAQ) foi adquirida de *AK Scientific Inc.*, EUA (95% de pureza) e hexacianoferrato(II) de potássio tri-hidratado (ferricianeto de potássio) foi comprado de *Sigma-Aldrich* ($\geq 98.5\%$ de pureza). Ambos foram diluídos como recebidos em soluções de hidróxido de potássio (KOH) preparadas através da diluição a partir de uma solução de 44% de KOH

(*Technic*, França, grau VLSI). Para os experimentos com baixas concentrações, a solução de cátólito foi preparada com 5 mM de $K_4Fe(CN)_6$, enquanto a solução de ânólito continha 2,5 mM de 2,6-DHAQ. A solução de eletrólito de suporte foi 1 M KOH. Com relação às soluções com altas concentrações de eletrólitos, elas consistiram de 0,4 M $K_4Fe(CN)_6$ preparada com uma solução de 1 M KOH para o cátólito e 0,2 M 2,6-DHAQ preparada com uma solução de 2 M KOH para o ânólito. A razão para a concentração de 2,6-DHAQ ser metade daquela para $K_4Fe(CN)_6$ nas duas campanhas experimentais foi para respeitar o equilíbrio estequiométrico das reações de oxidação e redução. O uso de um eletrólito de suporte com uma concentração maior na solução de 2,6-DHAQ intencionou um melhor equilíbrio da concentração de íons de potássio nos dois lados da bateria de fluxo. A justificativa para esta decisão é a introdução de 4 M de íons de potássio para cada 1 M de $K_4Fe(CN)_6$ (LIN et al., 2015).

Todas as curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS na sigla em inglês) e, também, o carregamento da bateria foram realizados usando um potenciostato *SP-300* (*BioLogic*, França) incluindo um kit *booster* para medidas de corrente acima de 500 mA e até 4 A. As curvas de polarização (tensão versus corrente produzida) foram obtidas com um escaneamento partido da tensão de circuito aberto (corrente nula) até 0,005 V com uma taxa de 50 mV/s.

3.2. Modelagem do Transporte de Massa

A geometria na Figura 3-3 foi proposta como base para os modelos do escoamento e do transporte de massa que são descritos nas próximas seções deste Capítulo. A geometria consiste em canais paralelos com paredes construídas com 5½ períodos de um padrão de onda trapezoidal. Somente meia-célula foi avaliada com propriedades equivalentes às da espécie com menor difusividade, i.e., o ânólito, o que indica o lado mais limitado do ponto de vista do transporte de massa. O negativo das paredes dos canais, necessário com o propósito de utilização de CFD, é apresentado na Figura 3-3b. A vista isométrica da Figura 3-3a mostra o posicionamento do eletrodo no topo do padrão ondulatório em consonância com o que foi mostrado na Figura 3-1a. As dimensões assumidas no modelo foram as mesmas estabelecidas como valor nominal para a investigação experimental.

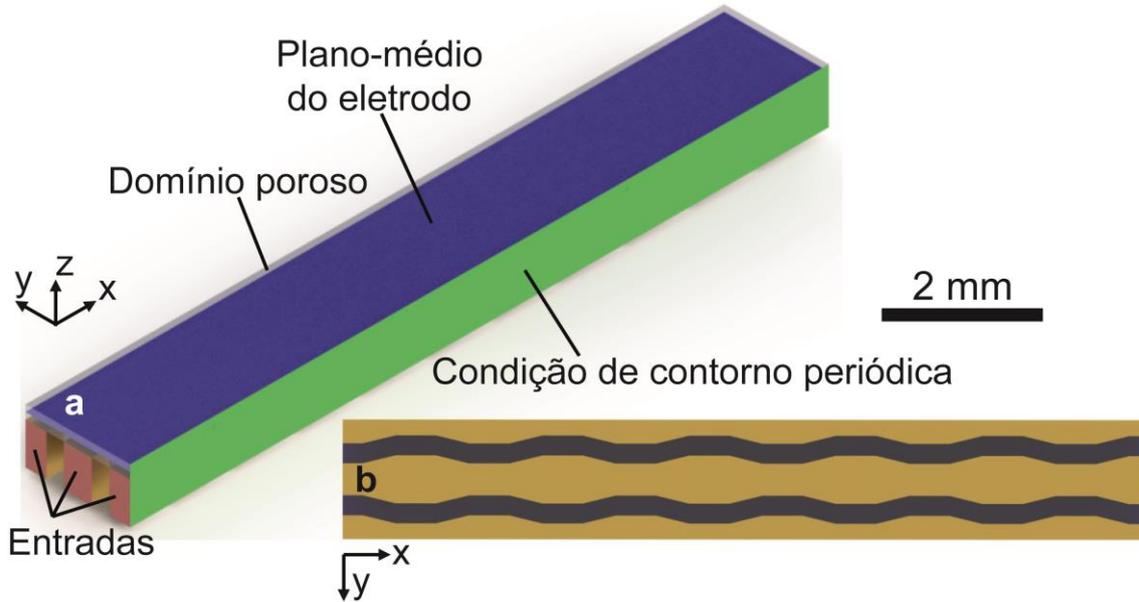


Figura 3-3. Geometria do modelo de CFD da geometria proposta (LISBOA et al., 2017).
 (a) vista isométrica com indicação do posicionamento do eletrodo poroso, das condições de contorno aplicadas e do plano médio no interior do eletrodo (em azul). (b) vista inferior detalhando a geometria proposta com canais de paredes corrugadas.

3.2.1. Modelagem do Escoamento

Para o escoamento livre entre os canais, as equações da continuidade e de Navier-Stokes tridimensionais, em regime permanente, incompressíveis e com forças de corpo desprezíveis foram utilizadas conforme detalhado a seguir:

$$\nabla^* \cdot \mathbf{u}^* = \mathbf{0} \quad (3.2.a)$$

$$\rho^* (\mathbf{u}^* \cdot \nabla^*) \mathbf{u}^* = -\nabla^* p^* + \mu^* \nabla^{*2} \mathbf{u}^* \quad (3.2.b)$$

em que \mathbf{u}^* é o campo vetorial de velocidades para o escoamento de fluido no interior dos canais, p^* é o campo de pressão, ρ^* é a massa específica da solução do eletrólito e μ^* é a viscosidade dinâmica do fluido.

Já para o fluido no interior do eletrodo poroso, o modelo de Darcy-Brinkman foi considerado adequado em razão de sua aplicação bem-sucedida em problemas semelhantes (AL-FETLAWI et al., 2009), e pode ser escrito como (WHITAKER, 1986; OCHOA-TAPIA, 1995a; 1995b; GOYEAU et al., 2003; POULIKAKOS et al., 1987):

$$\nabla^* \cdot \mathbf{u}_p^* = \mathbf{0} \quad (3.3.a)$$

$$-\nabla^* p_p^* + \frac{\mu^*}{\varepsilon} \nabla^{*2} \mathbf{u}_p^* - \mu^* \mathbf{K}^{-1} \mathbf{u}_p^* = \mathbf{0} \quad (3.3.b)$$

sendo \mathbf{u}_p^* o vetor velocidade médio volumétrico para o escoamento de fluido no interior do eletrodo poroso, p_p^* a pressão média volumétrica no interior do eletrodo poroso, ε a porosidade e \mathbf{K} uma matriz diagonal de permeabilidade que leva em consideração as diferenças entre as permeabilidades no plano e através do plano do eletrodo poroso.

Com referência à Figura 3-3a, as condições de contorno para o escoamento foram de vazão mássica prescrita (consistente com 2/13 da vazão para uma célula completa como a investigada experimentalmente neste trabalho) nas entradas, pressão manométrica nula na saída do canal (aplicada nas faces opostas às indicadas como entrada na Figura 3-3a), condição de periodicidade nas duas faces laterais, continuidade do vetor velocidade e da tensão na interface entre o escoamento livre e o eletrodo com uma viscosidade efetiva para o lado poroso ($\mu_{eff}^* = \mu^* / \varepsilon$) (WHITAKER, 1986; OCHOA-TAPIA & WHITAKER, 1995a), e condição de não-escorregamento e não-penetrabilidade foi imposta ao restante das faces.

3.2.2. Modelagem do Transporte das Espécies

A equação governante para a conservação de uma espécie diluída para o escoamento no interior dos canais é dada por (KRISHNAMURTHY et al., 2011):

$$\mathbf{u}^* \cdot \nabla^* c^* = D^* \nabla^{*2} c^* \quad (3.4)$$

em que c^* é a concentração molar local da espécie e D^* é a difusividade da espécie.

No interior do meio poroso, o modelo é similar ao mostrado na Eq. (3.4), exceto pela introdução do conceito de difusividade efetiva e pela presença de um termo fonte, em conformidade com um modelo aplicado anteriormente para um problema semelhante (AL-FETLAWI et al. 2009). Tal modelo é apresentado abaixo:

$$\mathbf{u}_p^* \cdot \nabla^* c_p^* = D_{eff}^* \nabla^{*2} c_p^* + S \quad (3.5)$$

sendo c_p^* a média volumétrica da concentração molar da espécie, D_{eff}^* a difusividade efetiva da espécie e S o termo fonte. A difusividade efetiva pode ser determinada a

partir da difusividade da espécie com o modelo de Bruggeman (BRUGGEMAN, 1935) a seguir:

$$D_{eff}^* = \varepsilon^{1.5} D^* \quad (3.6)$$

sendo ε a porosidade do eletrodo.

O termo fonte é relacionado ao transporte de massa convectivo e ao consumo de reagente nas superfícies reativas durante a descarga da bateria. Este consiste em uma relação semi-empírica estabelecendo que a taxa de reação seja proporcional à diferença entre a concentração média da espécie e a concentração da espécie na superfície reativa. Para investigar o transporte de massa de maneira isolada, é proposto que as condições de densidade de corrente limite sejam aplicadas e a concentração da espécie na superfície reativa seja considerada nula. Em outras palavras, foi assumido que o eletrólito é instantaneamente consumido ao entrar em contato com a fibra do eletrodo de papel carbono. Esta consideração será apropriada dado que exista uma grande diferença de escala de tempo entre a chegada de eletrólitos à superfície reativa e o consumo de eletrólitos via reações eletroquímicas. A expressão final fica, então, como segue (KRISHNAMURTHY et al., 2011):

$$S = -ak_m^* c_p^* \quad (3.7)$$

em que a é a área de superfície específica do eletrodo poroso e k_m^* é o coeficiente de transporte de massa por convecção. O último pode ser determinado com a ajuda da seguinte relação empírica para meios porosos fibrosos (SCHMAL et al., 1986):

$$k_m^* = 7 \frac{D^*}{d_f} \left(\frac{\rho^* |\mathbf{u}_p^*| d_f}{\mu^*} \right)^{0.4} \quad (3.8)$$

sendo $|\mathbf{u}_p^*|$ a magnitude do vetor velocidade no interior do eletrodo poroso e d_f o diâmetro da fibra do papel carbono.

Novamente, refere-se à Figura 3-3a para estabelecer as condições de contorno apropriadas para as equações de conservação das espécies apresentadas até aqui. Na entrada, uma concentração uniforme de eletrólito, de valor atrelado ao nominal dos casos experimentais para uma reação envolvendo dois elétrons (consistente com a

reação contendo 2,6-DHAQ), foi aplicada. Uma condição de fluxo difusivo nulo foi empregada na saída localizada nas faces opostas à entrada. Condições de contorno de periodicidade foram aplicadas nas duas faces laterais. Para todas as faces externas restantes, uma condição de parede impermeável foi utilizada. Na interface entre o meio poroso e o escoamento livre, ambas as continuidades de concentração e de fluxo de eletrólitos foram impostas.

3.2.3. Parâmetros para Análise

Para completar o processo de modelagem, o conjunto de propriedades resumido na Tabela 3-2 foi adotado para a solução de eletrólitos e o eletrodo poroso de papel carbono.

Tabela 3-2. Propriedades do eletrólito e do eletrodo poroso.

<i>Propriedades do eletrólito</i>				
<i>Grandeza</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>	<i>Fonte</i>
<i>Massa específica</i>	ρ^*	1096,7	kg/m ³	MARSCHEWSKI et al. (2017a)
<i>Difusividade</i>	D^*	4,8e-10	m ² /s	LIN et al. (2015)
<i>Viscosidade dinâmica</i>	μ^*	0,0015	Pa.s	MARSCHEWSKI et al. (2017a)
<i>Propriedades do eletrodo</i>				
<i>Grandeza</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>	<i>Fonte</i>
<i>Porosidade</i>	ε	0,7	-	Estimado (BECKER et al., 2009)
<i>Diâmetro da fibra</i>	d_f	10	μm	Assumido
<i>Área específica</i>	a	73308	m ⁻¹	Estimado (BECKER et al., 2009)
<i>Permeabilidade no plano</i>	K_{ip}	2e-11	m ²	Estimado (BECKER et al., 2009)
<i>Permeabilidade através do plano</i>	K_{tp}	6e-12	m ²	Estimado (BECKER et al., 2009)

3.2.4. Procedimento de Solução

Uma análise de elementos finitos foi conduzida com o modelo descrito usando o *software* comercial *COMSOL Multiphysics v. 5.2* (Burlington, MA, EUA). A malha foi baseada em elementos tetraédricos cujos tamanhos foram monotonicamente reduzidos para obter a convergência numérica da densidade de corrente limite (ver seção 3.2.5). Nas faces submetidas à condição de não-deslizamento, cinco camadas de elementos hexaédricos de elevada razão de aspecto foram empregadas para capturar os altos gradientes da camada limite. O procedimento de solução em si foi dividido em duas etapas. A primeira foi responsável pela solução do escoamento da solução de eletrólitos, enquanto a segunda se encarregou da solução do transporte da espécie analisada. Para ambos, um algoritmo de solução com o método do Mínimo Resíduo Generalizado (GMRES na sigla em inglês) foi utilizado (SAAD & SCHULTZ, 1986).

3.2.5. Pós-processamento

Um parâmetro chamado densidade volumétrica de corrente é introduzido como uma medida local da disponibilidade de eletrólitos e capacidade de transporte de massa. A expressão para esta densidade de corrente, considerando a oxidação de 2,6-reDHAQ, é dada por:

$$i^* = 2Fak_m^*c_p^* \quad (3.9)$$

sendo i^* a densidade volumétrica de corrente e F a constante de Faraday (96485 C/mol).

Para aferir a convergência com o refinamento da malha e, também, para comparar com os resultados experimentais, a integral da densidade de corrente volumétrica ao longo do volume do eletrodo poroso é normalizada pelo produto da largura pelo comprimento do mesmo. Dessa forma, a densidade de corrente média é obtida, sendo utilizada no procedimento descrito na seção 3.2.4 e na comparação realizada na Tabela 3-3. Sendo a densidade de corrente limite definida como aquela na qual todo eletrólito é imediatamente consumido ao entrar em contato com uma superfície reativa, a densidade de corrente obtida com o processo de integração e normalização é a própria, haja vista as condições de contorno impostas.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Resultados das Simulações

Na Figura 3-4a-d as redes fluídicas de canais de paredes corrugadas 600-400, 700-300 e 800-200 (nomenclatura d-w definida na Tabela 3-1 e Figura 3-1) são comparadas com a configuração *flow-by* com canais retos e paralelos. As figuras mostram a distribuição da densidade volumétrica de corrente, mencionada anteriormente na seção 3.2.5, no plano médio do eletrodo poroso para uma concentração de eletrólitos na entrada de 0,2 M e para uma vazão volumétrica total de 100 ml/min, considerando uma célula de 13 canais. Fica evidente que a nova geometria proposta é superior em prover densidades volumétricas de corrente maiores. Além disso, a nova rede fluídica também mitiga a concentração de geração de corrente perto da entrada quando se compara a geometria com canais corrugados (Figura 3-4b-d) com o caso *flow-by* com canais retos (Figura 3-4a). A distribuição da densidade volumétrica de corrente nas redes fluídicas de canais corrugados aparenta concentrar-se sobre as paredes imediatamente anteriores ao início da zona com seção transversal mais estreita, isto é, antes dos bocais.

Para melhor entender este fenômeno, a Figura 3-4e mostra os vetores velocidade para a rede fluídica 600-400 no mesmo plano no qual a densidade volumétrica de corrente foi plotada na Figura 3-4b. Foi observado que o fluido tende a cruzar o eletrodo poroso quando confrontado com uma constrição, sendo que este cruzamento se dá acima das paredes dos canais para um dos canais adjacentes ou sobre o bocal em direção à próxima expansão no mesmo canal de partida. O aparecimento do caminho do fluido sobre as paredes imediatamente anteriores ao bocal em direção a um dos canais adjacentes pode ser atribuído a uma menor perda de carga nos canais posicionados ao lado que passam por uma expansão nesta região. Por outro lado, o caminho do escoamento sobre o bocal em direção à expansão mais adiante no mesmo canal age como um atalho para a seção mais larga do mesmo canal e é preferido pelo fluido para minimizar perdas energéticas.

Levando em consideração estes dois efeitos que a introdução de paredes corrugadas tem no escoamento, tanto a disponibilidade de eletrólitos quanto a velocidade superficial do fluido aumentam no interior do eletrodo poroso. Estas duas melhorias promovem um desempenho superior do ponto de vista do transporte de massa

em comparação com o regime majoritariamente dominado pela difusão típico do caso *flow-by* com canais paralelos, o que se traduz em maiores densidades volumétricas de corrente. Resultados qualitativamente semelhantes podem ser observados para as outras duas redes fluídicas analisadas (700-300 e 800-200), o que constata-se pela comparação da Figura 3-5a,b com a Figura 3-4e. Tal constatação permite dizer que o mecanismo de transporte de massa para os eletrodos é persistente dentro do conceito de canais corrugados e que conclusões semelhantes podem ser tiradas sobre o caminho do fluido para os casos 700-300 e 800-200.

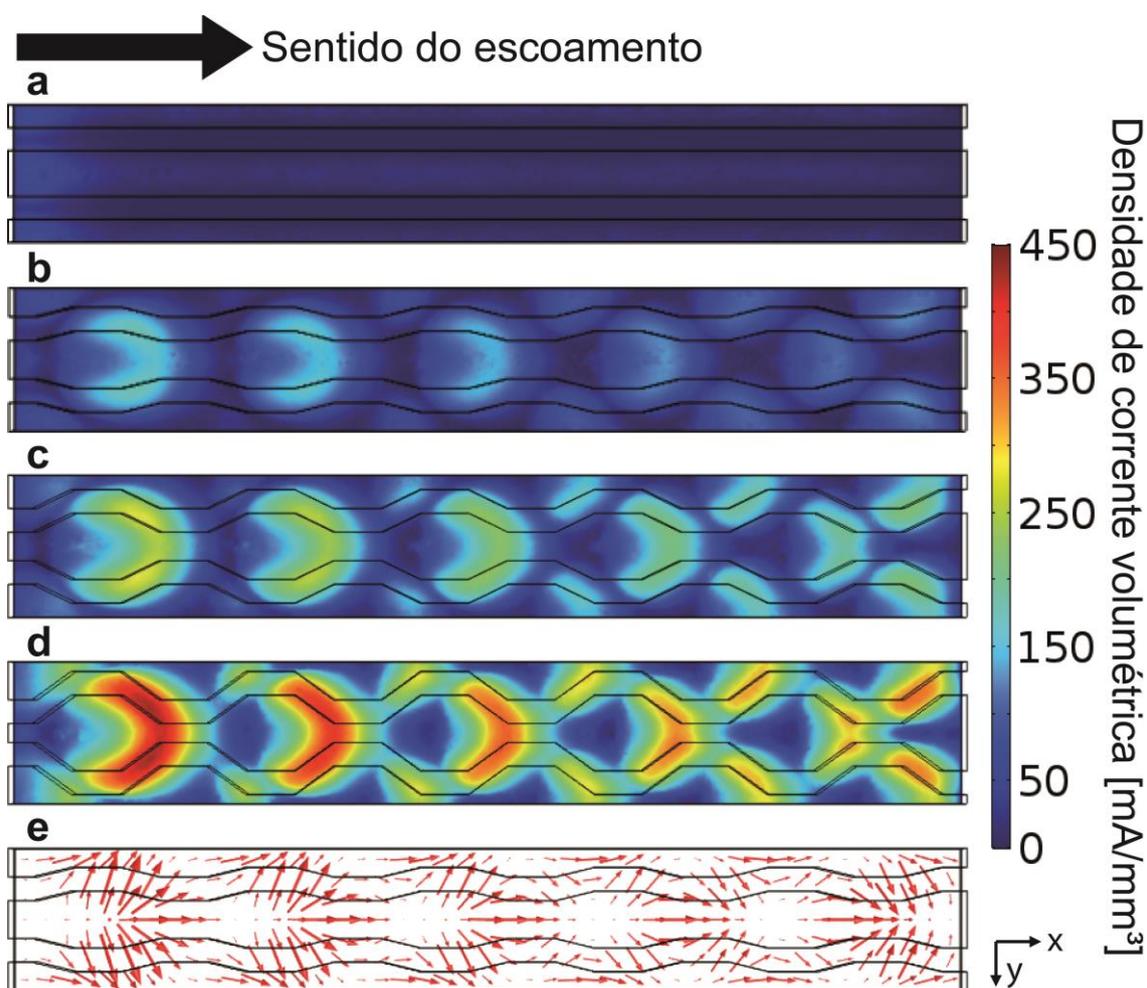


Figura 3-4. Comparação do escoamento e do transporte de massa entre a nova geometria de canais corrugados e a configuração *flow-by* para uma vazão volumétrica total de 100 ml/min em uma célula com 13 canais (LISBOA et al., 2017). (a) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para o caso *flow-by* com canais retos e paralelos. (b) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 600-400. (c) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 700-300. (d) Distribuição de densidade volumétrica de corrente no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 800-200. (e) Vetores velocidade no plano médio do eletrodo para a rede fluídica de canais de paredes corrugadas 600-400.

Uma simples integração da densidade volumétrica de corrente ao longo de todo o volume do eletrodo poroso sugere uma melhora de ~220% na densidade de corrente limite quando a rede fluídica 600-400 é empregada, em comparação com a configuração *flow-by* com canais retos. Este aumento de densidade de corrente limite chega até a 6x na comparação entre o caso 800-200 e o *flow-by*. O aprimoramento com bocais mais estreitos é atribuído ao maior fluxo de eletrólitos que cruzam o interior do eletrodo poroso pelas paredes ou pelos bocais, e demonstra o mecanismo de melhoria do transporte de massa.

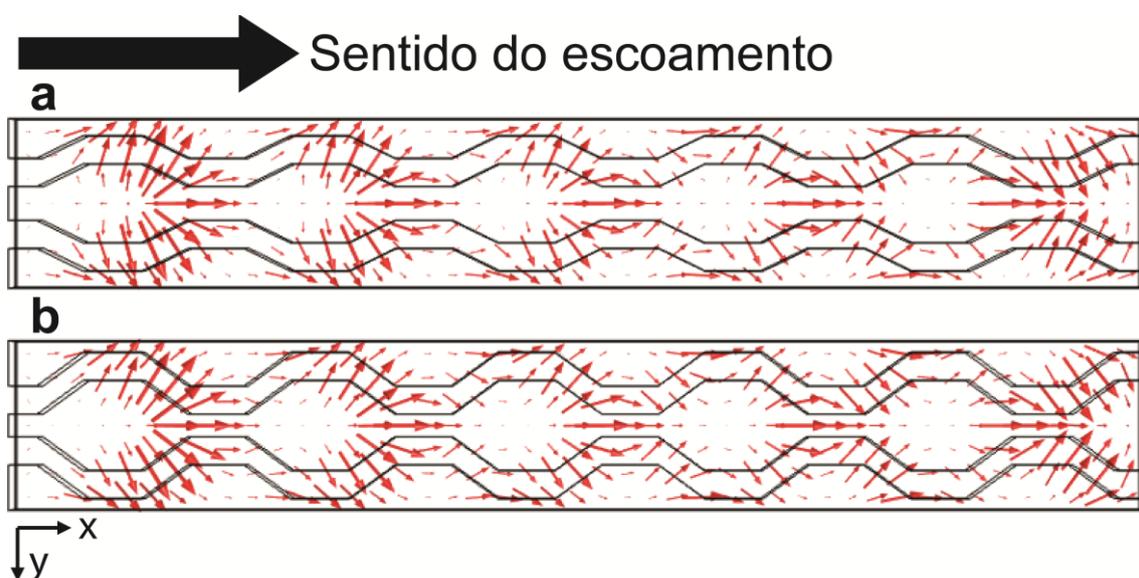


Figura 3-5. Vetores velocidade para as redes fluídicas de canais de paredes corrugadas 700-300 e 800-200 (LISBOA et al., 2017). (a) Vetores velocidade para a rede fluídica 700-300 no plano médio do eletrodo poroso. (b) Vetores velocidade para a rede fluídica 800-200 no plano médio do eletrodo poroso.

Um efeito de esgotamento dos eletrólitos se faz presente à medida que fluido escoar a jusante da entrada. Este fenômeno é atribuído à região de entrada hidrodinâmica e de transporte de massa, que se estende até que a condição de escoamento desenvolvido seja atingida, na qual o mesmo padrão de escoamento se repete periodicamente à medida que se caminha na direção horizontal da Figura 3-4. No entanto, esta observação se refere unicamente a um esgotamento localizado de eletrólitos, uma vez que as densidades de corrente previstas foram ainda muito menores ($3,6 \text{ A/cm}^2$ para o caso 800-200) do que o total de carga fornecida assumindo conversão total dos eletrólitos (66 A/cm^2). Esta diferença nas densidades de corrente indica que

uma porção maior de fluido fica entre as paredes dos canais por todo o percurso sem sofrer reações eletroquímicas.

3.3.2. Caracterização Eletroquímica com Baixas Concentrações

Na Figura 3-6a as curvas de polarização obtidas experimentalmente com baixas concentrações (5 mM $K_4Fe(CN)_6$ e 2,5 mM 2,6-DHAQ) e uma vazão volumétrica de 200 ml/min são apresentadas. Das curvas de polarização, pode-se concluir que a introdução da geometria corrugada proposta aumenta significativamente o desempenho em comparação com o caso *flow-by* com canais paralelos usado como referência. De fato, a densidade de corrente limite, aquela na qual há uma queda brusca da tensão ao ser atingida, experimenta um aumento de aproximadamente cinco vezes o seu valor com a mudança relativamente pequena entre as configurações 500-500 (*flow-by*) e 600-400. Melhorias similares podem ser vistas na Figura 3-6a quando estas duas configurações são comparadas com as redes fluídicas 700-300 e 800-200, uma vez que causam aumentos de $\sim 9x$ e $\sim 12x$ na densidade de corrente limite em comparação com a configuração 500-500, respectivamente.

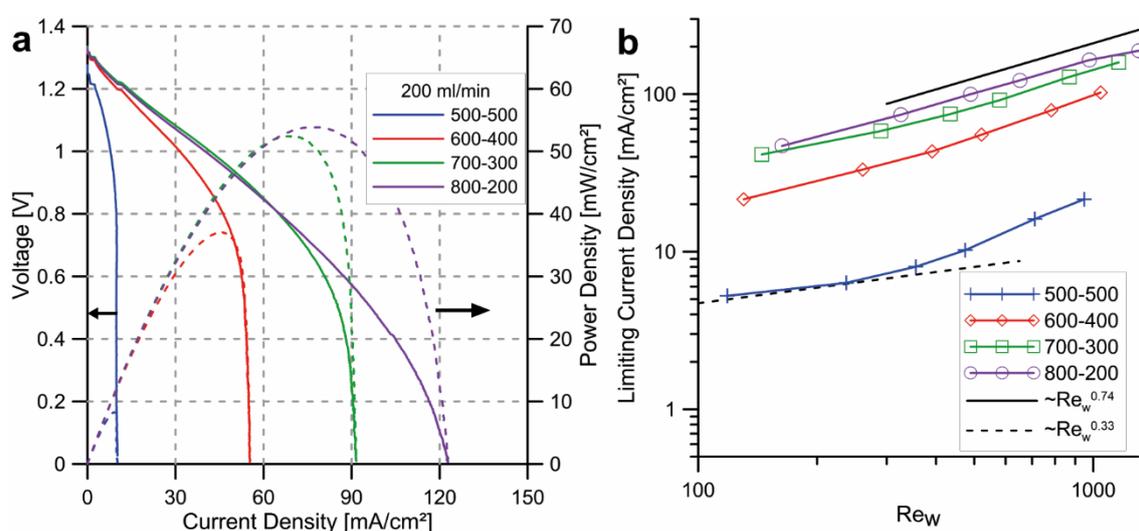


Figura 3-6. Curvas de polarização e de potência experimentais e escala da densidade de corrente limite empregando soluções de baixa concentração (5 mM $K_4Fe(CN)_6$ e 2,5 mM 2,6-DHAQ) (LISBOA et al., 2017). (a) Curvas de polarização e de potência para todos os casos testados com uma vazão volumétrica de 200 ml/min. As curvas de polarização e de potência são mostradas em linhas sólidas e pontilhadas, respectivamente. (b) Escala da densidade de corrente limite com o número de Reynolds. O número de Reynolds Re_w é baseado no diâmetro hidráulico da seção mais estreita do canal. A linha pontilhada representa uma escala de $Re_w^{0.33}$, enquanto a linha sólida preta representa uma escala de $Re_w^{0.74}$. Símbolos são incluídos nas curvas para todo ponto medido.

A Tabela 3-3 resume as densidades de corrente limite obtidas teoricamente (usando a concentração de 2.5 mM 2,6-DHAQ) e experimentalmente para uma vazão volumétrica de 200 ml/min para todos os casos estudados. Os resultados da simulação se mostraram significativamente imprecisos, especialmente para as redes fluídicas com canais corrugados, com erros relativos de até 40%. Dentre os possíveis problemas com a modelagem pode-se citar a não inclusão de efeitos de borda (foram empregadas condições de contorno de periodicidade), incertezas com relação às propriedades físicas do eletrodo de papel carbono, não-uniformidade das vazões para diferentes canais e desvios das dimensões nominais devido a imprecisões na fabricação. Entretanto, assume-se que o modelo é qualitativamente próximo da realidade em razão do uso de equacionamento bem estabelecido para situações semelhantes (SHAH et al., 2008; AL-FETLAWI et al., 2009; KRISHNAMURTHY et al., 2011).

Tabela 3-3. Comparação entre as densidades de corrente limite para concentrações diluídas a uma vazão volumétrica de 200 ml/min (5 mM $K_4Fe(CN)_6$ e 2,5 mM 2,6-DHAQ).

<i>Caso</i>	<i>Corrente limite teórica (mA/cm²)</i>	<i>Corrente limite experimental (mA/cm²)</i>	<i>Erro relativo</i>
500-500	11,4	10,2	12%
600-400	36,9	55,3	33%
700-300	55,1	91,6	40%
800-200	83,1	122,4	32%

Em adição às melhorias na densidade de corrente limite, a Figura 3-6a mostra um notável aprimoramento da densidade de potência com o uso da arquitetura de canais corrugados. O ganho em termos de máxima densidade de potência produzida vai de ~4x quando comparados os casos 600-400 e 500-500, para até ~6x para o caso 800-200 contra a configuração de referência *flow-by*.

A Figura 3-6b mostra o comportamento da corrente limite em relação ao número de Reynolds baseado na menor seção transversal dos canais em um gráfico logarítmico duplo. Tal gráfico da corrente limite fornece melhor entendimento dos benefícios da geometria de canal proposta em comparação com a configuração *flow-by* com canais retos e paralelos. A escolha pela definição do número de Reynolds a partir da seção transversal mais estreita é substanciada pela indicação da Figura 3-4b,e, isto é, o mecanismo de aprimoramento do transporte de massa atua principalmente nas entradas

das porções mais estreitas dos canais. A velocidade utilizada na definição do número de Reynolds é determinada assumindo que a vazão volumétrica total é distribuída equitativamente entre os canais e que somente uma pequena parte de fluido é capaz de penetrar o eletrodo. Mais uma vez, uma melhoria abrupta pode ser observada com uma pequena mudança da rede de canais 500-500 para o caso 600-400, como já fora destacado anteriormente. Um aprimoramento geral consistente se faz presente na corrente limite com bocais mais estreitos. Este aumento na densidade de corrente limite indica que o estreitamento, de fato, encoraja os eletrólitos a penetrar no eletrodo poroso, o que leva a um maior volume de fluido entrando em contato com as superfícies reativas do papel carbono. Uma observação importante é que a melhoria do transporte de massa diminui a cada passo que se dá a partir da rede de canais 500-500 em direção à 800-200, especialmente ao se comparar as configurações 700-300 e 800-200.

A rede fluídica 500-500 exhibe uma escala próxima de $Re_w^{0,33}$ a baixos números de Reynolds, como esperado para eletrodos sólidos e planos sob escoamento laminar (BRAFF et al., 2013b). Contudo, à medida que o número de Reynolds aumenta, a escala começa a divergir daquela esperada em um regime laminar limitado pela difusão. Este comportamento pode ser atribuído à maior pressão necessária para manter o escoamento de eletrólitos com maiores vazões volumétricas, permitindo uma porção maior de fluido a adentrar o eletrodo poroso (KE et al., 2014). As outras três redes fluídicas testadas mostram uma escala bem mais íngreme de aproximadamente $Re_w^{0,74}$ ao longo de toda a faixa de números de Reynolds testados. Esta diferença nas escalas é um importante indicador de uma mudança significativa do mecanismo de transporte de massa no interior do eletrodo poroso. Pode-se atribuir a melhoria na escala a uma migração de um regime majoritariamente dominado pela difusão para um dominado pela advecção (observada nas simulações) quando se compara a nova geometria corrugada com a configuração de referência a baixos números de Reynolds.

3.3.3. Caracterização Eletroquímica com Altas Concentrações

A eficácia da nova proposta para a geometria das redes fluídicas em baterias de fluxo foi mais uma vez colocada em teste, desta vez com soluções com alta concentração de eletrólitos (0,4 M $K_4Fe(CN)_6$ e 0,2 M 2,6-DHAQ). As curvas de polarização correspondentes são apresentadas para as vazões volumétricas de 100 ml/min e 300 ml/min na Figura 3-7a,b. De maneira a eliminar a influência de diferentes

valores de resistência ôhmica entre diferentes montagens e para comparar diretamente as características de transporte de massa através das curvas de polarização, estas são apresentadas com a correção IR. Em outras palavras, a cada tensão medida é adicionado o produto entre a resistência ôhmica (medida via espectroscopia de impedância eletroquímica a 200 kHz) e a densidade de corrente medida, da mesma forma como foram apresentadas anteriormente por AARON et al. (2012). Após esta correção, os dois últimos contribuidores para o desvio de uma curva de polarização constante e ideal são a cinética das reações e o transporte de massa. Uma vez que os componentes químicos e os eletrodos utilizados não mudam entre diferentes experimentos, o único atributo a ter influência sobre as curvas de polarização apresentadas é o transporte de massa.

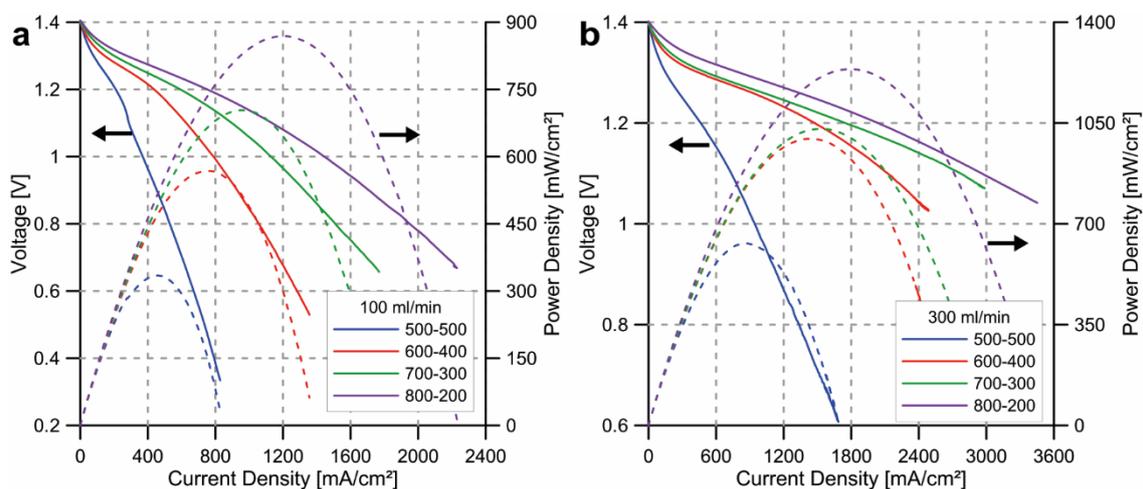


Figura 3-7. Curvas de polarização experimentais corrigidas por IR e curvas de potência para os quatro diferentes designs empregando soluções com alta concentração (0,4 M $K_4Fe(CN)_6$ e 0,2 M 2,6-DHAQ) (LISBOA et al., 2017). (a) Vazão volumétrica de 100 ml/min. (b) Vazão volumétrica de 300 ml/min.

Da Figura 3-7a,b fica clara a significativa melhoria nas características do transporte de massa para os eletrodos porosos ao se utilizar redes fluídicas com canais de paredes corrugadas com as seções transversais mais estreitas cada vez menores. A mudança entre as curvas de polarização da rede fluídica 500-500 e a da 600-400 é abrupta para a diferença pequena entre as duas, como fora notado anteriormente durante a análise dos resultados com soluções de baixa concentração. Tal observação sugere, mais uma vez, uma mudança no mecanismo de transporte de massa de ser majoritariamente baseado na difusão dos eletrólitos para as superfícies reativas para incluir uma significativa contribuição da advecção. A evolução com o estreitamento das

menores seções transversais é significativamente diminuída para altas vazões volumétricas, com as curvas de polarização apresentando uma tendência de colapsar umas sobre as outras. Tal tendência à saturação indica o esgotamento do princípio de funcionamento e o começo de um regime dominado pela cinética das reações de oxidação e redução nas curvas de polarização corrigidas por IR. Ademais, a evolução do transporte de massa começa a diminuir quando se move em direção a bocais mais estreitos. O caso 500-500 nunca chega a atingir um bom desempenho mesmo a vazões volumétricas tão altas quanto 300 ml/min. Este fato foi atribuído à baixa utilização do volume do eletrodo poroso e à localização das reações principalmente nas imediações da interface entre o escoamento livre de eletrólitos e o eletrodo de papel carbono.

A densidade de potência também cresce significativamente com o uso das redes de canais com paredes corrugadas. A comparação entre os casos 600-400 e *flow-by* mostra um aumento de 57% na máxima potência produzida. Esta melhoria pode ser elevada a até 96% quando a comparação é feita entre o 800-200 e o caso de referência. Os resultados qualificam a nova proposta de geometria para redes fluídicas de baterias de fluxo como uma alternativa viável para o aumento da densidade de potência nesse tipo de dispositivo.

Comparando a potência máxima tirada da curva de polarização corrigida por IR e a curva de potência sem qualquer correção para o caso 800-200 a uma vazão volumétrica de 300 ml/min (Figura 3-7b), é possível notar a importância da redução da resistência ôhmica para a melhoria do desempenho geral de baterias de fluxo. Enquanto a curva de densidade de potência mostra um valor máximo de aproximadamente 1,2 W/cm², uma célula ideal sem resistência ôhmica produziria uma densidade de potência máxima de 3,6 W/cm². Esta última densidade de potência é calculada como sendo o máximo produto entre o potencial e a densidade de corrente na curva de polarização com correção da Figura 3-7b. Entre as estratégias para atingir resistências ôhmicas menores, uma redução da resistência associada à membrana poderia ser considerada particularmente benéfica para o sistema eletroquímico estudado. A membrana é, provavelmente, a responsável pela maior parte da resistência ôhmica (MARSCHESKI et al., 2017a) devido ao fato de estes componentes não serem otimizados para sistemas alcalinos (YEO et al., 1980; SCIBONA et al., 1983). A membrana *Nafion 211* é uma das mais finas disponíveis comercialmente (espessura nominal de 25 µm) e diminuir a espessura ainda mais poderia comprometer a separação dos eletrólitos, afetar a tensão de circuito aberto da célula e ameaçar a estabilidade mecânica da membrana. Portanto, a

diminuição da espessura da membrana, em relação àquela já utilizada, não é uma opção viável. Alternativamente, uma troca nos componentes químicos para que se use ácido como eletrólito de suporte, como as baterias de fluxo de vanádio, poderia superar este problema. No entanto, uma comparação entre as duas baterias de fluxo redox, com tamanhos de célula comparáveis à aqui apresentada, ainda deve ser realizada. Outra opção será explorada mais à frente neste trabalho, com o advento de baterias de fluxo microfluidicas co-laminares, que dispensam o uso de uma membrana.

3.3.4. Escala da Densidade de Corrente com Altas Concentrações

Levando em consideração as curvas de polarização corrigidas com IR para todas as vazões volumétricas testadas, as densidades de corrente em um potencial de 1,2 V são ilustradas graficamente na Figura 3-8 em função do número de Reynolds, definido da mesma maneira que na Figura 3-6b.

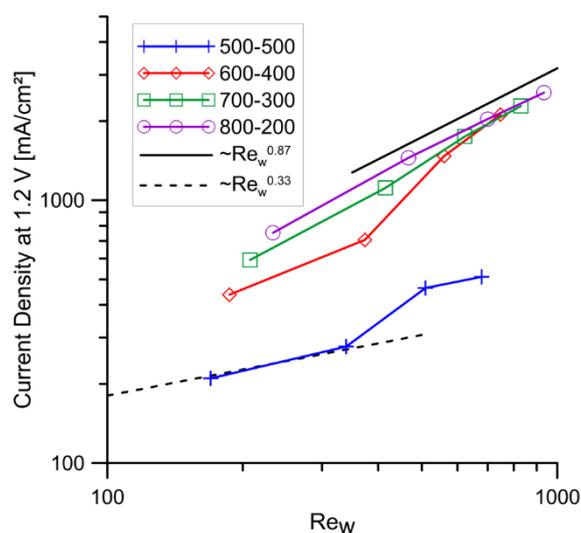


Figura 3-8. Dependência da densidade de corrente experimental com o número de Reynolds para soluções com altas concentrações (0.4 M $K_4Fe(CN)_6$ e 0.2 M 2,6-DHAQ) em uma tensão corrigida por IR de 1,2 V (LISBOA et al., 2017). A linha pontilhada representa a escala da densidade de corrente com $Re_w^{0,33}$, enquanto a linha sólida e preta representa a escala da densidade de corrente com $Re_w^{0,87}$. Símbolos são incluídos nas curvas para todos os pontos medidos.

É esperado que a deficiência no transporte de massa desaparecesse à medida que o número de Reynolds tende ao infinito e a escala da densidade de corrente com o Reynolds se torne mais proximamente determinada pelo limite estequiométrico ($\sim Re_w^1$). No outro extremo, quando o número de Reynolds tende a valores muito baixos, as

perdas relacionadas ao transporte de massa se tornam o principal fator limitante para a densidade de corrente. Com isso em mente, e observando o comportamento da densidade de corrente apresentado na Figura 3-8, é possível notar a tendência em direção a uma escala de $Re_w^{0,87}$ para os casos com canais corrugados a altos números de Reynolds. Esta escala já é bastante próxima do limite estequiométrico. Os pontos na parte mais baixa do gráfico mostram uma tendência, no caso da rede fluídica em configuração flow-by com canais retos e paralelos, a seguir a escala $Re_w^{0,33}$. Esta escala é um indicador de que a densidade de corrente está submetida a um regime limitado pela difusão laminar (BRAFF et al., 2013b).

Para todas as situações testadas, a rede fluídica 800-200 segue a escala $Re_w^{0,87}$, da qual pode-se concluir que uma transição a este comportamento ocorre em números de Reynolds abaixo de 200. A rede de canais 700-300 tem características similares, apesar de sua transição a uma escala quase-linear ocorrer a números de Reynolds maiores. A pequena diferença existente entre as curvas para as redes fluídicas 700-300 e 800-200 indica uma saturação do benefício introduzido pela corrugação dos canais, como fora observado anteriormente para as curvas de polarização corrigidas por IR. Para os propósitos de projeto de baterias de fluxo, esta constatação é muito importante, uma vez que leva à conclusão de que um estreitamento ainda maior dos bocais pode não surtir um efeito expressivo no transporte de massa. Quanto ao caso 600-400, o mesmo tipo de transição presente para a rede fluídica 700-300 se manifesta em números de Reynolds ainda maiores. Adicionalmente, um regime com um expoente menor de variação da densidade de corrente pode ser identificado para baixos números de Reynolds. Os pontos com as menores densidades de corrente representam a geometria *flow-by* com canais retos. Estes pontos mostram uma tendência a uma escala com $Re_w^{0,33}$ nos dois primeiros pontos medidos, enquanto começa uma transição para um regime mais dominado pela cinética das reações para números de Reynolds maiores. No entanto, devido a limitações de selagem e bombeamento do aparato experimental utilizado, nenhuma medida em números de Reynolds maiores, necessária para a identificação completa deste segundo regime, pôde ser realizada.

3.3.5. Densidade de Potência Líquida

Com o esforço de miniaturização, a potência necessária para o bombeamento e, conseqüentemente, a perda de carga ganham importância quando se analisa o desempenho geral de uma bateria de fluxo redox. Com este fato em mente, a perda de carga foi medida para todas as quatro diferentes redes de canais usando água como fluido de trabalho. Os resultados são apresentados na Figura 3-9. A potência de bombeamento é, então, obtida teoricamente a partir das medidas pela multiplicação da vazão volumétrica pela perda de carga. Assumindo que o escoamento se mantém laminar, uma correção é aplicada para levar em consideração a viscosidade real dos eletrólitos (LIN et al., 2015; MARSCHEWSKI et al., 2017a). Para permitir uma comparação direta com a densidade de potência produzida, o resultado é normalizado pela área de 1 cm², que vem sendo usada como referência até aqui.

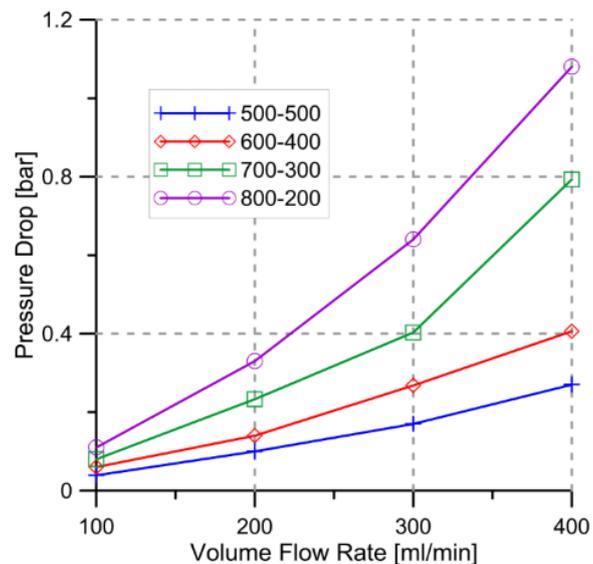


Figura 3-9. Variação da perda de carga com a vazão volumétrica (LISBOA et al., 2017). Medidas de perda de carga para as quatro redes fluídicas testadas usando água como fluido de trabalho. Símbolos são incluídos para todos os pontos medidos.

Para verificar como as diferentes redes de canais lidam com o equilíbrio entre a potência produzida e a potência de bombeamento, a densidade de potência líquida é usada como figura de mérito. A densidade de potência líquida consiste na diferença entre a máxima densidade de potência produzida em uma determinada vazão volumétrica e a densidade de potência de bombeamento associada ($P_{net} = P_{max} - P_{pump}$). O primeiro foi obtido diretamente das curvas de potência medidas. Contudo, pequenas

variações na resistência ôhmica entre as diferentes montagens poderiam comprometer a comparação entre as redes fluídicas da perspectiva do transporte de massa. Portanto, as curvas de polarização são corrigidas usando o valor médio da resistência ôhmica de $(0,344 \pm 0,013) \Omega \cdot \text{cm}^2$ obtido ao longo de todas as células testadas. A Figura 3-10 mostra os resultados, sendo omitidas as densidades de potência líquida para uma vazão de 400 ml/min nos casos 700-300 e 800-200, pois são negativas. Em outras palavras, estas duas situações requerem mais potência de bombeamento do que a célula é capaz de produzir através das reações eletroquímicas.

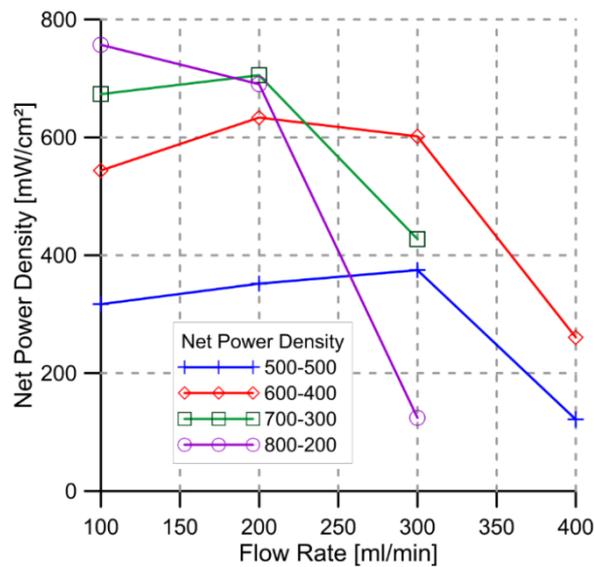


Figura 3-10. Variação da densidade de potência líquida semi-empírica com a vazão volumétrica (LISBOA et al., 2017). Comportamento da máxima densidade de potência produzida após a subtração das perdas com bombeamento ($P_{net} = P_{max} - P_{pump}$) para as 4 diferentes redes fluídicas testadas como função da vazão. Símbolos são incluídos para todos os pontos medidos.

Observando a Figura 3-10 mais detalhadamente, a configuração *flow-by* com canais retos, apesar de ter a menor perda de carga de todas as configurações testadas, produz a menor potência líquida comparada com a geometria de canais corrugados proposta. As curvas de densidade de potência líquida para os casos com corrugação nas paredes mostram uma clara faixa de operação ótima e, também, um deslocamento desta faixa para vazões volumétricas menores à medida que os bocais são feitos mais estreitos. Este deslocamento ajustável é a principal vantagem das redes fluídicas propostas em comparação com aquelas desenvolvidas anteriormente, como a de canais interdigitados e interdigitados com afinilamento. O mecanismo de melhoria do

desempenho é baseado em uma contínua razão entre as larguras das seções transversais mais larga e mais estreita dos canais. Este achado contrasta com alternativas discretas como, por exemplo, o número de passes para a configuração com canais interdigitados (PERRY et al., 2013; DARLING & PERRY, 2014; MARSCHEWSKI et al., 2017a).

A nova geometria com canais corrugados também permite a variação no número de bocais por canal, aumentando a quantidade de parâmetros passíveis de ajuste para a otimização de baterias de fluxo às condições de operação. Os efeitos da quantidade de bocais empregados ainda devem ser investigados, mas é esperado que tenha uma influência similar à dos múltiplos passes para redes fluídicas de canais interdigitados (MARSCHEWSKI et al., 2017a). Estes dois parâmetros abrem a oportunidade para um ajuste fino das redes de canais para alcançar um desempenho ótimo em uma vazão volumétrica arbitrária, tendo a densidade de potência líquida como a principal métrica para a aferição do desempenho.

Outro resultado interessante apresentado na Figura 3-10 é que o estreitamento dos bocais traz um benefício líquido no que concerne à máxima densidade de potência líquida, sem importar com qual vazão volumétrica esta está associada. Canais com bocais mais estreitos são capazes de atingir um regime de limitação por resistência ôhmica com altas densidades de potência produzidas em vazões volumétricas menores e ao custo de perdas de carga similares as de canais com bocais mais largos em vazões volumétricas mais altas (ver Figura 3-9). Porém, uma vez que a potência de bombeamento é o produto entre a perda de carga e a vazão volumétrica, esta será consideravelmente menor. Esta constatação, corroborada pela Figura 3-10, é um bom indicador de que operar com a menor vazão volumétrica possível e projetando uma rede fluídica especialmente para esta situação pode ser bastante benéfico do ponto de vista da maximização da potência líquida. No entanto, este efeito benéfico começa a desaparecer com a diferença na máxima densidade de potência líquida caindo à medida que se avança a partir da rede de canais 500-500 em direção à rede 800-200. Este comportamento pode ser atribuído às já observadas saturações das máximas densidades de potência produzidas à medida que a célula passa a ser cada vez mais limitada pela resistência ôhmica e pela cinética das reações de oxidação e redução em conjunto com os valores desprezíveis que a potência de bombeamento assume sob baixas vazões. A máxima densidade de potência líquida em todos os casos testados foi obtida com a rede de canais 800-200 e seu valor de 757 mW/cm^2 representa um ganho de $\sim 2x$ em comparação com a configuração *flow-by*.

Capítulo 4 - Métodos para Solução de Navier-Stokes por Transformação Integral

Neste capítulo, uma nova perspectiva para a solução das equações de Navier-Stokes por transformação integral é oferecida para meios heterogêneos e domínios irregulares. As aplicações são escolhidas de modo a aproveitar os desenvolvimentos para a análise de baterias de fluxo sem membrana no Capítulo 5.

4.1. Método de Solução das Equações de Navier-Stokes em Meios Heterogêneos

Nesta seção o método de transformada integral com formulação em domínio único será empregado na solução das equações de Navier-Stokes para meios heterogêneos em uma situação física em que um fluido escoar em canais parcialmente preenchidos com meios porosos. Tal geometria é compatível com o uso de uma configuração *flow-by* com eletrodos porosos em uma RFB sem membrana.

4.1.1. Formulação e Metodologia de Solução

4.1.1.1. Modelo do escoamento

A situação física proposta para ser estudada ao longo da seção 4.1 é ilustrada na Figura 4-1. A imagem mostra um canal de placas paralelas parcialmente ocupado por dois meios porosos dispostos de maneira simétrica. A direção e a uniformidade do escoamento de entrada também são indicadas. Dimensões de interesse e um sistema de coordenadas Cartesiano convenientemente posicionado são incluídos para facilitar o entendimento do modelo matemático.

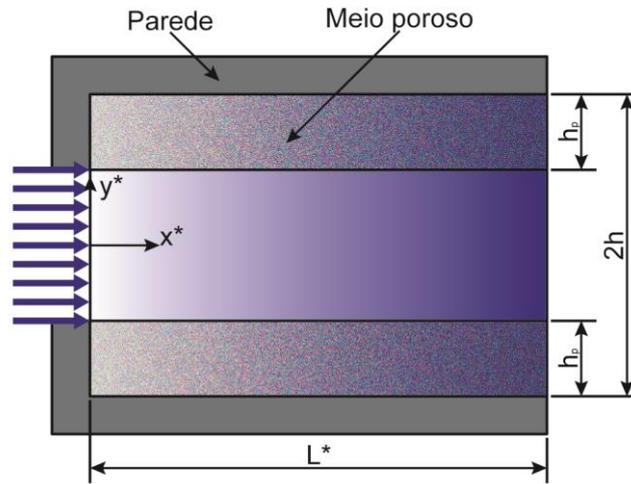


Figura 4-1. Representação esquemática de um canal de placas paralelas parcialmente ocupado por meio poroso (LISBOA & COTTA, 2018a). Condições de entrada e de contorno também são indicadas.

O modelo de Darcy-Brinkman é escolhido para o escoamento no interior do meio poroso, enquanto as equações de Navier-Stokes para escoamentos incompressíveis em regime permanente são empregadas no domínio do fluido livre. O acoplamento na interface entre as duas regiões é proposto supondo continuidade do vetor velocidade, da componente normal da tensão e da componente tangencial da tensão (HIRATA et al., 2007). Os modelos para as duas regiões poderiam ser resolvidos separadamente e acoplados pelos contornos comuns entre os diferentes domínios. Entretanto, este acoplamento pode se tornar bastante complicado quando geometrias complexas ou vários diferentes domínios estão envolvidos. Com a principal vantagem de realizar estes acoplamentos automaticamente e mais convenientemente sob o ponto de vista computacional, a formulação em domínio único é empregada. Em vez de designar um modelo para cada região diferente, um único modelo generalizado com propriedades físicas variando espacialmente é aqui proposto. O modelo considerado apropriado para a física sendo estudada é mostrado abaixo:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.1.a)$$

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \frac{4}{Re} \nabla \cdot [\mu \nabla \mathbf{u}] - \frac{4\gamma}{ReDa} \mathbf{u} \quad (4.1.b)$$

em que \mathbf{u} é o vetor velocidade adimensional, ∇ é o operador nabla adimensional, ρ é a massa específica adimensional, p é o campo de pressão adimensional, μ é a

viscosidade dinâmica adimensional, Re é o número de Reynolds e Da é o número de Darcy.

As quantidades adimensionais foram definidas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \frac{\mathbf{u}^*}{u_0}; \nabla = h\nabla^*; \rho = \frac{\rho^*}{\rho_0}; p = \frac{p^*}{\rho_0 u_0^2}; \\ \mu &= \frac{\mu^*}{\mu_0}; Re = \frac{4\rho_0 u_0 h}{\mu_0}; Da = \frac{\kappa}{h^2} \end{aligned} \quad (4.2.a-g)$$

sendo \mathbf{u}^* o vetor velocidade, u_0 a componente longitudinal da velocidade na entrada, ∇^* o operador nabla, ρ^* a massa específica, ρ_0 a massa específica do fluido, p^* o campo de pressão, μ^* a viscosidade dinâmica, μ_0 a viscosidade do fluido e κ a permeabilidade do meio poroso.

Seguindo a estratégia de domínio único, as propriedades usadas no modelo da Eq. (4.1.b) apresentam variação espacial. Sejam V_f e V_p as regiões ocupadas pelo fluido livre e pelo meio poroso, respectivamente. Levando em consideração a viscosidade efetiva (WHITAKER, 1986; OCHOA-TAPIA & WHITAKER, 1995a; 1995b), desprezando os efeitos inerciais no interior do meio poroso e desconsiderando qualquer termo dissipativo no escoamento do fluido livre, as definições abaixo são adotadas:

$$\rho = \begin{cases} 1, & \text{em } V_f \\ 0, & \text{em } V_p \end{cases} \quad (4.3.a)$$

$$\mu = \begin{cases} 1, & \text{em } V_f \\ 1/\varepsilon, & \text{em } V_p \end{cases} \quad (4.3.b)$$

$$\gamma = \begin{cases} 0, & \text{em } V_f \\ 1, & \text{em } V_p \end{cases} \quad (4.3.c)$$

sendo ε a porosidade do meio poroso.

Para permitir a solução do modelo proposto, um conjunto de condições de contorno é necessário. O uso da correção de Brinkman na equação de Darcy permite a imposição das condições de não-deslizamento e não-penetrabilidade no contorno de parede ilustrado na Figura 4-1. Na entrada, limitada à região indicada por setas na Figura 4-1, um perfil de velocidades uniforme é imposto. A condição de contorno na

saída é prescrita assumindo que o canal é longo o suficiente para o escoamento se desenvolver completamente. Portanto, um perfil adimensional de velocidades completamente desenvolvido $u_f(y)$, a ser detalhado na seção 4.1.1.2, é prescrito na saída. A abordagem de domínio único adotada elimina a necessidade de especificar explicitamente condições de contorno nas interfaces entre o fluido livre e as camadas porosas. As condições de contorno de continuidade apropriadas surgem naturalmente das variações de propriedades físicas definidas nas Eqs. (4.3.a-c). Matematicamente, as condições de contorno utilizadas são dadas por:

$$\mathbf{u}(x, -1) = \mathbf{u}(x, 1) = 0 \quad (4.4.a,b)$$

$$\mathbf{u}(0, y) = [f(y) \ 0 \ 0]^T; \mathbf{u}(x_o, y) = [u_f(y) \ 0 \ 0]^T \quad (4.4.c,d)$$

em que x_o é o comprimento adimensional do canal (razão entre o comprimento, L^* , e a metade da altura do canal, h) e f é o perfil da componente longitudinal do vetor velocidade na entrada do canal.

4.1.1.2. Solução filtro

Metodologias baseadas em transformação integral podem se beneficiar fortemente do emprego de soluções analíticas simples para versões simplificadas do modelo original como filtros (COTTA, 1993; 1998; COTTA & MIKHAILOV, 1997; COTTA et al., 2016). O objetivo é extrair informações da equação e de termos fonte nas condições de contorno, ou mesmo de versões linearizadas de operadores diferenciais não-lineares, de forma a reduzir sua influência na desaceleração da convergência das expansões em autofunções propostas. Para a situação física sendo estudada em particular, um perfil de velocidades completamente desenvolvido aparece naturalmente à medida que a coordenada longitudinal x cresce, sendo um equivalente a uma solução em regime permanente de um problema transiente. O perfil de velocidades completamente desenvolvido não apenas satisfaz identicamente a Eq. (4.1.a) e o lado direito da Eq. (4.1.b), como também representa perfeitamente a condição de contorno imposta na saída, como explicitado pela Eq. (4.4.c,d).

O perfil de velocidades completamente desenvolvido pode ser obtido da Eq. (4.1.b) em um sistema de coordenadas Cartesiano consistente com aquele apresentado

na Figura 4-1, com a simplificação de escoamento invariante longitudinalmente. A equação resultante consiste em uma equação diferencial ordinária com gradiente longitudinal de pressão constante como termo fonte. As múltiplas camadas características da situação física sob análise são introduzidas através de uma viscosidade variável transversalmente. De forma a obter soluções analíticas para o perfil de velocidades completamente desenvolvido de maneira conveniente, diferentes equações com viscosidades constantes são associadas com cada domínio, acopladas pelas suas fronteiras comuns com condições de continuidade. Então, o conjunto de equações diferenciais ordinárias a ser resolvida para o filtro é mostrado abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u_{f,1}}{dy^2} &= \frac{Re}{4} \frac{dp}{dx}; \frac{d^2 u_{f,2}}{dy^2} - \frac{\varepsilon}{Da} u_{f,2} = \varepsilon \frac{Re}{4} \frac{dp}{dx} \\ \left. \frac{du_{f,1}}{dy} \right|_{y=0} &= 0; u_{f,1}(1-w_p) = u_{f,2}(1-w_p) \\ \left. \frac{du_{f,1}}{dy} \right|_{y=1-w_p} &= \left. \frac{du_{f,2}}{dy} \right|_{y=1-w_p}; u_{f,2}(1) = 0 \end{aligned} \quad (4.5.a-f)$$

sendo w_p a razão entre a espessura dos meios porosos (h_p na Figura 4-1) e metade da altura do canal (h na Figura 4-1).

A solução das Eqs. (4.5.a-f) em conjunto com o princípio de conservação da massa, necessário para a determinação do gradiente de pressão, resulta em:

$$\begin{aligned} u_{f,1}(y) = & \\ & \frac{3(1-w_p)\sqrt{\varepsilon} \left\{ 2Da \left[1 - \operatorname{sech} \left(w_p \sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}} \right) \right] + (1-w_p)^2 - y^2 \right\}}{1 + \frac{6\sqrt{Da}(1-w_p)^2 \varepsilon \tanh \left(w_p \sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}} \right)}{2\sqrt{\varepsilon} \left\{ 6Da(1-w_p) \left[\frac{1}{2} - \operatorname{sech} \left(w_p \sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}} \right) \right] + 3Da + (1-w_p)^3 \right\}}} + \left[1 - \frac{Da}{(1-w_p)^2 \varepsilon} \right] \end{aligned} \quad (4.6.a)$$

$$\begin{aligned}
u_{f,2}(y) = & \frac{3Da(1-w_p)\sqrt{\varepsilon} \left[\frac{\cosh\left((1-w_p-y)\sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}}\right)}{\cosh\left(w_p\sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}}\right)} - 1 \right] - 3\sqrt{Da}(1-w_p)^2 \varepsilon \frac{\sinh\left((1-y)\sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}}\right)}{\cosh\left(w_p\sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}}\right)}}{Da\sqrt{\varepsilon} \left[\frac{6(1-w_p)}{\cosh\left(w_p\sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}}\right)} - 3(2-w_p) - \frac{(1-w_p)^3}{Da} \right] + 3Da^{\frac{3}{2}} \left[1 - \frac{\varepsilon(1-w_p)^2}{Da} \right] \tanh\left(w_p\sqrt{\frac{\varepsilon}{Da}}\right)}
\end{aligned} \tag{4.6.b}$$

Note que as Eqs. (4.6.a,b) são independentes do número de Reynolds, conforme esperado para um escoamento laminar completamente desenvolvido.

O filtro do vetor velocidades fica, então, dado por:

$$\mathbf{u}_f = [u_f(y) \quad 0 \quad 0]^T \tag{4.7.a}$$

em que,

$$u_f(y) = \begin{cases} u_{f,1}(y), & \text{se } -1+w_p < y < 1-w_p \\ u_{f,2}(y), & \text{se } y > 1-w_p \\ u_{f,2}(-y), & \text{se } y < -1+w_p \end{cases} \tag{4.7.b}$$

O filtro do vetor velocidades é empregado para compor o campo de velocidades desconhecido da seguinte forma:

$$\mathbf{u}(x, y) = \hat{\mathbf{u}}(x, y) + \mathbf{u}_f(y) \tag{4.8}$$

Finalmente, as equações da continuidade e de Navier-Stokes filtradas que governam o campo de velocidades filtrado, $\hat{\mathbf{u}}$, se tornam:

$$\nabla \cdot \hat{\mathbf{u}} = 0 \tag{4.9.a}$$

$$\begin{aligned} \rho(\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla)\hat{\mathbf{u}} + \rho(\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla)\mathbf{u}_f + \rho(\mathbf{u}_f \cdot \nabla)\hat{\mathbf{u}} + \rho(\mathbf{u}_f \cdot \nabla)\mathbf{u}_f = \\ -\nabla p + \frac{4}{Re} \nabla \cdot [\mu \nabla \hat{\mathbf{u}}] - \frac{4\gamma}{ReDa} \hat{\mathbf{u}} \end{aligned} \quad (4.9.b)$$

4.1.1.3. Problema de autovalor

A suposição fundamental utilizada na solução das Eqs. (4.9.a,b) é que o campo vetorial de velocidades pode ser determinado levando em consideração a influência de um número infinito de vórtices perturbando um escoamento base. Esta interpretação física pode ser traduzida na seguinte relação:

$$\hat{\mathbf{u}}(x, y) = \sum_{i=1}^{\infty} \nabla \times [\bar{\phi}_i(x) \mathbf{\Phi}_i(y)] \quad (4.10)$$

A nova perspectiva incorporada pela Eq. (4.10) é de fato equivalente à formulação em termos da função corrente em casos bidimensionais, quando um vetor base $\mathbf{\Phi}_i$ paralelo ao eixo z é usado (PEREZ-GUERRERO & COTTA, 1992; 1995), e compartilha da mesma vantagem de satisfazer identicamente à equação da continuidade. Para demonstrar tal equivalência começa-se com a expansão da Eq. (4.10) em um sistema de coordenadas Cartesiano como o da Figura 4-1, impondo que a única componente de $\mathbf{\Phi}_i$ diferente de zero está na direção z . Assumindo que a linearidade do operador rotacional é válida para a série infinita envolvida, ou seja, que as séries resultantes sejam absolutamente convergentes, a expressão a seguir é obtida:

$$\hat{\mathbf{u}}(x, y) = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(x) \tilde{\varphi}_i(y) \right\} \quad -\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(x) \tilde{\varphi}_i(y) \right\} \quad 0 \right]^T \quad (4.11)$$

sendo $\tilde{\varphi}_i$ a componente de $\mathbf{\Phi}_i$ no eixo z .

Definindo o somatório no interior das derivadas parciais da Eq. (4.11) como uma função corrente, a correspondência entre as duas abordagens é estabelecida. No entanto, a nova interpretação, sem recorrer ao uso da função corrente, permite uma generalização mais direta para problemas tridimensionais, supondo que uma base apropriada para a expansão ($\mathbf{\Phi}_i$) está disponível.

A Eq. (4.10) foi desenvolvida tendo em mente a transformação integral das equações de Navier-Stokes em todas as coordenadas espaciais com exceção de uma. No caso estudado nesta seção, a coordenada longitudinal (x) é escolhida para ser lidada numericamente, devido à conveniência da transformação integral na direção transversal (y), com suas condições de contorno homogêneas.

Pode ser questionado que as escolhas para as duas funções mostradas no lado direito da Eq. (4.10) não podem ser arbitrárias. Recorrendo novamente à linearidade do operador rotacional, a série infinita resultante no interior do operador diferencial deve ser capaz de cobrir todo o espaço de possíveis soluções para o vetor velocidade. Uma possibilidade é impor que Φ_i tenha a propriedade de ortogonalidade, da mesma maneira como vista na aplicação clássica da GITT (COTTA, 1993; COTTA & MIKHAILOV, 1997; COTTA, 1998; COTTA et al., 2016). Tal consideração também foi adotada para a solução do problema físico da Figura 4-1 e os passos a seguir prosseguirão de acordo. Além de demandar ortogonalidade, outra característica desejável da base é a presença da maior quantidade possível de informação sobre os coeficientes e operadores das equações diferenciais parciais a serem resolvidas, o que também é uma característica em comum com aplicações anteriores da GITT (COTTA, 1993; 1998).

Na formulação em domínio único, a metodologia de solução se beneficia fortemente da inclusão da variação abrupta das propriedades físicas que representam as transições entre os diferentes meios envolvidos. Portanto, algumas modificações do clássico problema de autovalor bi-harmônico (PEREZ-GUERRERO & COTTA, 1992; 1995) são propostas aqui. O problema de autovalor selecionado para a situação física estudada nesta seção é escrito como:

$$\frac{d^2}{dy^2} \left(\mu \frac{d^2 \varphi_i}{dy^2} \right) - \frac{d}{dy} \left(\frac{\gamma}{Da} \frac{d\varphi_i}{dy} \right) = \lambda_i^4 \mu(y) \varphi_i(y) \quad (4.12.a)$$

com condições de contorno e normalização dadas por,

$$\begin{aligned}
\varphi_i(-1) = 0; \left. \frac{d\varphi_i}{dy} \right|_{y=-1} &= 0 \\
\varphi_i(1) = 0; \left. \frac{d\varphi_i}{dy} \right|_{y=1} &= 0 \\
\tilde{\varphi}_i(y) = \frac{\varphi_i(y)}{\sqrt{N_i}}; N_i &= \int_{-1}^1 \mu(y) \varphi_i(y)^2 dy
\end{aligned} \tag{4.12.b-g}$$

A base para a expansão pode então ser definida como:

$$\mathbf{\Phi}_i(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \tilde{\varphi}_i(y) \end{bmatrix}^T \tag{4.13}$$

Com a simples aplicação do operador integral com o *kernel* apropriado na Eq. (4.12.a) e com a ajuda das condições de contorno mostradas nas Eqs. (4.12.b-g), a propriedade da ortogonalidade a seguir pode ser derivada:

$$\int_{-1}^1 \mu(y) \mathbf{\Phi}_i(y) \cdot \mathbf{\Phi}_j(y) dy = \delta_{ij} \tag{4.14}$$

É improvável que uma solução direta para as Eqs. (4.12.a-g) seja obtida em termos de funções conhecidas. Portanto, a própria GITT foi utilizada para a solução do problema de autovalor, fazendo uso de um problema auxiliar mais simples, em um procedimento similar àquele já aplicado em trabalhos anteriores empregando transformada integral com formulação em domínio único (KNUPP et al., 2012; 2013a; 2013b; 2014; 2015a; 2015b). Para permitir o emprego do procedimento da GITT na solução das Eqs. (4.12.a-g), o problema bi-harmônico clássico foi selecionado na seguinte forma:

$$\frac{d^4 \Omega_m}{dy^4} = \omega_m^4 \Omega_m(y) \tag{4.15.a}$$

com condições de contorno e normalização dadas por,

$$\begin{aligned}\Omega_m(-1) = 0; \left. \frac{d\Omega_m}{dy} \right|_{y=-1} &= 0 \\ \Omega_m(1) = 0; \left. \frac{d\Omega_m}{dy} \right|_{y=1} &= 0\end{aligned}\quad (4.15.b-g)$$

$$\tilde{\Omega}_m(y) = \frac{\Omega_m(y)}{\sqrt{\hat{N}_m}}; \hat{N}_m = \int_{-1}^1 \Omega_m(y)^2 dy$$

Considerando a simetria transversal da situação física ilustrada pela Figura 4-1, as Eqs. (4.15.a-g) admitem a seguinte solução:

$$\tilde{\Omega}_m(y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\sin(\omega_m y)}{\sin(\omega_m)} - \frac{\sinh(\omega_m y)}{\sinh(\omega_m)} \right] \quad (4.16)$$

sendo que os autovalores ω_m podem ser encontrados com a equação transcendental a seguir:

$$\tanh(\omega_m) = \tan(\omega_m) \quad (4.17)$$

A autofunção da Eq. (4.16) conta com a propriedade da ortogonalidade abaixo:

$$\int_{-1}^1 \tilde{\Omega}_m(y) \tilde{\Omega}_n(y) dy = \delta_{mn} \quad (4.18)$$

A propriedade de ortogonalidade mostrada acima permite que o seguinte par transformada-inversa seja formulado:

$$\bar{\varphi}_{i,m} = \int_{-1}^1 \tilde{\Omega}_m(y) \varphi_i(y) dy \quad (4.19.a)$$

$$\varphi_i(y) = \sum_{m=1}^{\infty} \bar{\varphi}_{i,m} \tilde{\Omega}_m(y) \quad (4.19.b)$$

O processo de transformação integral prossegue operando sobre a equação diferencial ordinária da Eq. (4.12.a) com $\int_{-1}^1 \tilde{\Omega}_m(y) _ dy$, levando ao problema de autovalor algébrico abaixo:

$$\begin{aligned} (\mathbf{P} - \lambda_i^4 \mathbf{Q}) \bar{\boldsymbol{\varphi}}_i &= 0 \\ \bar{\boldsymbol{\varphi}}_i &= \{\bar{\varphi}_{i,m}\}; \mathbf{P} = \{P_{mn}\}; \mathbf{Q} = \{Q_{mn}\} \end{aligned} \quad (4.20.a-d)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned} P_{mn} &= \int_{-1}^1 \left[\mu \frac{d^2 \tilde{\Omega}_m}{dy^2} \frac{d^2 \tilde{\Omega}_n}{dy^2} + \frac{\gamma}{Da} \frac{d \tilde{\Omega}_m}{dy} \frac{d \tilde{\Omega}_n}{dy} \right] dy \\ Q_{mn} &= \int_{-1}^1 \mu \tilde{\Omega}_m \tilde{\Omega}_n dy \end{aligned} \quad (4.20.e,f)$$

Truncando o problema de autovalor algébrico da Eq. (4.20.a) em uma ordem finita M , passa a ser possível o emprego de rotinas confiáveis disponíveis em *softwares* comerciais para a obtenção dos autovalores e dos autovetores. A fórmula inversa da Eq. (4.19.b) é então utilizada para obter as autofunções requeridas, $\varphi_i(y)$, a partir dos resultados da solução das Eqs. (4.20.a-d). Para os cálculos do presente trabalho, a plataforma *Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016) foi utilizada tanto para a tarefa numérica de solucionar o problema de autovalor algébrico, quanto para a computação simbólica das integrais das Eqs. (4.20.e,f).

4.1.1.4. Problema transformado

O passo final na metodologia de transformação integral consiste em operar tanto as equações governantes quanto as condições de contorno remanescentes com as integrações com *kernels* apropriados. A proposta para o vetor velocidade da Eq. (4.10) é capaz de satisfazer identicamente a equação da continuidade filtrada da Eq. (4.9.a). Logo, a transformada integral deve ser empregada apenas na equação de conservação do momento linear, isto é, Eq. (4.9.b).

Seja dV um volume infinitesimal com contorno ∂V consistindo em toda a seção transversal do canal ilustrado na Figura 4-1 e com um comprimento infinitesimal dx . Aplicando $\int_{dV} (\nabla \times \boldsymbol{\Phi}_i) \cdot \underline{\quad} dV$ na Eq. (4.9.b) e usando a identidade vetorial a seguir,

$$\int_{dV} (\nabla \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c} dV = \int_{\partial V} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{n} ds + \int_{dV} \mathbf{b} \cdot (\nabla \times \mathbf{c}) dV \quad (4.21)$$

em que \mathbf{b} e \mathbf{c} são campos vetoriais classe C^1 , tem-se que,

$$\int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times [\rho(\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{u}}] + \nabla \times [\rho(\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \mathbf{u}_f] + \nabla \times [\rho(\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \hat{\mathbf{u}}] + \nabla \times [\rho(\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \mathbf{u}_f] - \frac{4}{Re} \nabla \times [\nabla \cdot (\mu \nabla \hat{\mathbf{u}})] + \frac{4}{ReDa} \nabla \times [\gamma \hat{\mathbf{u}}] \right\} dV = 0 \quad (4.22)$$

Note o desaparecimento do termo relativo ao gradiente de pressão na Eq. (4.22). O uso de um *kernel* conveniente para a transformação integral elimina automaticamente o termo que inclui a pressão ao impor um operador rotacional ao gradiente de pressão. A ausência de qualquer termo relacionado à pressão permite evitar a proposição de uma expansão em autofunções para o campo de pressão, simplificando a solução do problema de escoamento.

Começando com a Eq. (4.22), expandindo cada termo sob o sistema de coordenadas Cartesiano da Figura 4-1, e empregando a Eq. (4.10) com a expressão da Eq. (4.13) substituída nela, tem-se que:

- Para os termos inerciais:

$$\int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times [\rho(\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{u}}] \right\} dV = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \left[A_{ijk} \frac{d\bar{\phi}_j}{dx} \bar{\phi}_k + B_{ijk} \bar{\phi}_j \frac{d\bar{\phi}_k}{dx} + C_{ijk} \frac{d^2\bar{\phi}_j}{dx^2} \frac{d\bar{\phi}_k}{dx} + D_{ijk} \frac{d\bar{\phi}_j}{dx} \frac{d^2\bar{\phi}_k}{dx^2} + E_{ijk} \frac{d^3\bar{\phi}_j}{dx^3} \bar{\phi}_k \right] w dx \quad (4.23.a)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned} A_{ijk} &= \int_{-1}^1 \rho \frac{d\tilde{\phi}_i}{dy} \frac{d\tilde{\phi}_j}{dy} \frac{d\tilde{\phi}_k}{dy} dy \\ B_{ijk} &= - \int_{-1}^1 \rho \frac{d\tilde{\phi}_i}{dy} \frac{d^2\tilde{\phi}_j}{dy^2} \tilde{\phi}_k dy \\ C_{ijk} &= \int_{-1}^1 \left(\rho \tilde{\phi}_i \frac{d\tilde{\phi}_j}{dy} \tilde{\phi}_k - \rho \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \frac{d\tilde{\phi}_k}{dy} \right) dy \\ D_{ijk} &= \int_{-1}^1 \rho \tilde{\phi}_i \frac{d\tilde{\phi}_j}{dy} \tilde{\phi}_k dy \\ E_{ijk} &= - \int_{-1}^1 \rho \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \frac{d\tilde{\phi}_k}{dy} dy \end{aligned} \quad (4.23.b-f)$$

- Para os termos inerciais envolvendo o filtro:

$$\int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times \left[\rho (\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \mathbf{u}_f \right] + \nabla \times \left[\rho (\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \hat{\mathbf{u}} \right] \right\} dV = \sum_{j=1}^{\infty} \left[G_{ij} \frac{d\bar{\phi}_j}{dx} + H_{ij} \frac{d^3\bar{\phi}_j}{dx^3} \right] w dx \quad (4.24.a)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$G_{ij} = \int_{-1}^1 \left[\rho u_f \frac{d\tilde{\phi}_i}{dy} \frac{d\tilde{\phi}_j}{dy} - \rho \frac{du_f}{dy} \frac{d\tilde{\phi}_i}{dy} \tilde{\phi}_j \right] dy \quad (4.24.b,c)$$

$$H_{ij} = - \int_{-1}^1 \rho u_f \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j dy$$

$$\int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times \left[\rho (\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \mathbf{u}_f \right] \right\} dV = 0 \quad (4.25)$$

- Para os termos viscosos e dissipativos:

$$\frac{4}{Re} \int_{dV} \Phi_i \cdot \nabla \times \left[\nabla \cdot (\mu \nabla \hat{\mathbf{u}}) - \frac{\gamma}{Da} \hat{\mathbf{u}} \right] dV = - \frac{4}{Re} \sum_{j=1}^{\infty} \left[J_{ij} \bar{\phi}_j + I_{ij} \frac{d^2\bar{\phi}_j}{dx^2} + R_{ij} \frac{d^4\bar{\phi}_j}{dx^4} \right] w dx \quad (4.26.a)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$I_{ij} = - \int_{-1}^1 \left[2\mu \frac{d\tilde{\phi}_i}{dy} \frac{d\tilde{\phi}_j}{dy} + \frac{\gamma}{Da} \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \right] dy$$

$$J_{ij} = \int_{-1}^1 \left[\tilde{\phi}_i \frac{d^2}{dy^2} \left(\mu \frac{d^2\tilde{\phi}_j}{dy^2} \right) - \tilde{\phi}_i \frac{d}{dy} \left(\frac{\gamma}{Da} \frac{d\tilde{\phi}_j}{dy} \right) \right] dy \quad (4.26.b,d)$$

$$R_{ij} = \int_{-1}^1 \mu \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j dy$$

em que w é a largura do volume infinitesimal dV na direção z .

Os coeficientes das Eqs. (4.26.c,d) podem ser ainda mais simplificados usando as propriedades do problema de autovalor. Substituindo o lado direito da Eq. (4.12.a) e usando a propriedade da ortogonalidade da Eq. (4.14), os coeficientes se tornam:

$$J_{ij} = \lambda_i^4 \delta_{ij} \quad (4.27.a,b)$$

$$R_{ij} = \delta_{ij}$$

Reunindo as Eqs. (4.23.a), (4.24.a) e (4.26.a) de acordo com a Eq. (4.22), o seguinte problema transformado é obtido:

$$\begin{aligned} \frac{d^4 \bar{\phi}_i}{dx^4} = & -\lambda_i^4 \bar{\phi}_i - \sum_{j=1}^{\infty} \left[I_{ij} \frac{d^2 \bar{\phi}_j}{dx^2} + \frac{Re}{4} \left(G_{ij} \frac{d \bar{\phi}_j}{dx} + H_{ij} \frac{d^3 \bar{\phi}_j}{dx^3} \right) \right] - \\ & - \frac{Re}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \left(A_{ijk} \frac{d \bar{\phi}_j}{dx} \bar{\phi}_k + B_{ijk} \bar{\phi}_j \frac{d \bar{\phi}_k}{dx} + C_{ijk} \frac{d^2 \bar{\phi}_j}{dx^2} \frac{d \bar{\phi}_k}{dx} + \right. \\ & \left. + D_{ijk} \frac{d \bar{\phi}_j}{dx} \frac{d^2 \bar{\phi}_k}{dx^2} + E_{ijk} \frac{d^3 \bar{\phi}_j}{dx^3} \bar{\phi}_k \right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

As condições de contorno nos extremos longitudinais do domínio sob estudo devem ser transformadas de uma maneira um pouco diferente. Seja $f(y)$ a função representando o escoamento na entrada do canal, conforme ilustrado na Figura 4-1. Assumindo que a linearidade do operador rotacional é válida para a equação (4.10), o seguinte deve ser verdade:

$$\begin{aligned} \nabla \times \left[\sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(x) \mathbf{\Phi}_i(y) \right] &= [f(y) - u_f(y) \quad 0 \quad 0]^T, \text{ em } x=0 \\ \nabla \times \left[\sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(x) \mathbf{\Phi}_i(y) \right] &= [0 \quad 0 \quad 0]^T, \text{ em } x=x_o \end{aligned} \quad (4.29.a,b)$$

em que x_o é a razão entre o comprimento do canal L^* e h .

Seja \mathbf{a} o campo vetorial sobre o qual o rotacional é aplicado nas Eqs. (4.29.a,b). Graças à Eq. (4.13), a única componente não-nula de \mathbf{a} é aquela na direção z . Expandindo o rotacional com o sistema de coordenadas Cartesiano da Figura 4-1, tem-se que:

$$\frac{\partial a_z}{\partial y} = f(y) - u_f(y), \quad x=0 \quad (4.30.a,b)$$

$$\frac{\partial a_z}{\partial y} = 0, \quad x=x_o$$

$$-\frac{\partial a_z}{\partial x} = 0, \quad x=0 \quad (4.30.c,d)$$

$$-\frac{\partial a_z}{\partial x} = 0, \quad x=x_o$$

sendo a_z a componente do vetor \mathbf{a} na direção z .

Operando as Eqs. (4.30.a,b) com $\int_{-1}^y dy'$ e usando a condição de contorno para a autofunção em $y = -1$ das Eqs. (4.12.b,c),

$$\begin{aligned} a_z(0, y) &= \int_{-1}^y [f(y') - u_f(y')] dy' \\ a_z(x_o, y) &= 0 \end{aligned} \quad (4.31.a,b)$$

Com a substituição da série infinita que definiu o vetor \mathbf{a} inicialmente nas Eqs. (4.30.c,d) e (4.31.a,b), segue que:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(0) \Phi_i(y) &= \left[0 \quad 0 \quad \int_{-1}^y \{f(y') - u_f(y')\} dy' \right]^T \\ \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i'(0) \Phi_i(y) &= 0 \\ \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(x_o) \Phi_i(y) &= 0 \\ \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i'(x_o) \Phi_i(y) &= 0 \end{aligned} \quad (4.32.a-d)$$

Operando as Eqs. (4.32.a-d) com $\int_{-1}^1 \mu(y) \Phi_j(y) \cdot _ dy$ e utilizando a propriedade de ortogonalidade, Eq. (4.14), as condições de contorno transformadas se tornam,

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_i(0) &= \int_{-1}^1 \mu(y) \tilde{\phi}_i(y) \int_{-1}^y [f(y') - u_f(y')] dy' dy \\ \bar{\phi}_i'(0) &= 0 \\ \bar{\phi}_i(x_o) &= 0; \quad \bar{\phi}_i'(x_o) = 0 \end{aligned} \quad (4.33.a-d)$$

4.1.1.5. Procedimento de solução

Devido à impossibilidade de resolver os sistemas infinitos de Eqs. (4.20.a) e (4.28), ambos deverão ser truncados. Os números de termos nos dois sistemas são governados diretamente por quantos termos são incluídos nos somatórios das Eqs.

(4.10) e (4.19.b). Neste trabalho, as ordens de truncamento são N e M para os somatórios das Eqs. (4.10) e (4.19.b), respectivamente. Estas ordens de truncamento são os únicos parâmetros a serem monitorados para avaliar a convergência da solução final.

Antes de proceder com a solução do problema transformado, as integrações apresentadas nas Eqs. (4.23.b-f), (4.24.b,c), (4.26.b) e (4.33.a) foram determinadas analiticamente. A substituição da fórmula inversa da Eq. (4.19.b) nas fórmulas de integração e o rearranjo dos resultados permite que as integrações sejam realizadas com as autofunções auxiliares mais simples da Eq. (4.16). Estas operações foram feitas usando rotinas de computação simbólica disponíveis no *software* comercial *Mathematica* v. 10.4 (WOLFRAM, 2016).

Uma vez que os valores numéricos para os coeficientes do problema transformado e para a condição de contorno foram calculados, o sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido usando uma rotina dedicada à solução de problemas de valor de contorno baseada no algoritmo PASVA3 (PEREYRA, 1979). Tal rotina também foi programada em ambiente *Mathematica*, permitindo uma integração total em um único código misto simbólico-numérico. Contudo, o algoritmo PASVA3 requer um pré-tratamento do sistema, uma vez que a rotina foi desenvolvida para lidar apenas com equações diferenciais de primeira ordem (PEREYRA, 1979). Uma nova definição de variáveis dependentes, descrita em detalhes por PEREZ-GUERRERO & COTTA (1992) e PEREZ-GUERRERO & COTTA (1995), também foi empregada neste trabalho. No processo, o sistema $N \times N$ da Eq. (4.28) se torna um sistema $(4N) \times (4N)$ de equações diferenciais ordinárias. Uma tolerância de 10^{-4} foi estabelecida como critério de parada para a rotina baseada no algoritmo PASVA3 em todos os casos rodados.

O comprimento adimensional adotado para o canal, levando em consideração o comprimento de desenvolvimento hidrodinâmico para situações semelhantes e uma análise feita *a posteriori*, segue a relação abaixo:

$$x_o = 0,053Re \quad (4.34)$$

A Eq. (4.34) se mostrou adequada para satisfazer a condição de contorno de velocidade invariável com a direção longitudinal na saída, como será mostrado nas seções 4.1.2.2 e 4.1.2.3.

4.1.1.6. Casos-testes

A metodologia de solução por transformação integral foi testada de duas maneiras diferentes. A primeira é focada na investigação da robustez do método com a variação do número de Reynolds. Em um segundo momento, a influência do número de Darcy é avaliada para um número de Reynolds fixo. Todos os outros parâmetros relevantes permaneceram constantes ao longo dos casos teste. A Tabela 4-1 resume os parâmetros usados e também define as diferentes combinações de números de Reynolds e Darcy.

Tabela 4-1. Valores dos parâmetros e definição dos casos teste.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
ε	0,8
w_p	0,5

<i>Caso-teste</i>	<i>Reynolds</i>	<i>Darcy</i>
1	50	0,02
2	150	0,02
3	300	0,02
4	50	0,002
5	50	0,2

4.1.2. Resultados e Discussão

4.1.2.1. Problema de autovalor

Antes de proceder com a solução das equações governantes do escoamento, a base para a expansão da Eq. (4.10) deve ser analisada. Portanto, uma cuidadosa análise da convergência foi realizada *a priori* para os casos-teste considerados, através do aumento da ordem de truncamento M , até que não haja variação do autovalor na terceira casa decimal entre três iterações em sequência. Analisando o problema de autovalor das Eqs. (4.12.a-g), o único parâmetro a variar ao longo dos casos-teste é o número de Darcy. Então, a convergência do problema de autovalor é primeiramente demonstrada para todos os três números de Darcy usados nos cálculos e definidos na Tabela 4-1.

A convergência gráfica com o aumento da ordem de truncamento M foi investigada para o caso mais crítico ($Da = 0,002$). A Figura 4-2 ilustra como a 18ª autofunção se comporta, ordenada em ordem crescente de autovalores, à medida que a ordem de truncamento é elevada. Claramente, nenhuma diferença distinguível na escala gráfica está presente para ordens de truncamento maiores que $M = 21$.

Para avaliar a convergência do problema de autovalor em maiores detalhes, a Tabela 4-2 apresenta os valores numéricos do 18º autovalor para todos os três diferentes números de Darcy. A escolha da 18ª autofunção é baseada na suposição de que ela é a de convergência mais crítica entre as autofunções efetivamente usadas para convergir o vetor velocidade, como será discutido nas seções 4.1.2.2 e 4.1.2.3. Convergência de cinco dígitos significativos foi atingida com ordens de truncamento menores que 42. Valores menores para M são suficientes para obter uma convergência similar à medida que o número de Darcy cresce. A máxima ordem de truncamento calculada para cada número de Darcy é utilizada para obter as autofunções e os autovalores necessários para o problema transformado das equações governantes do escoamento.

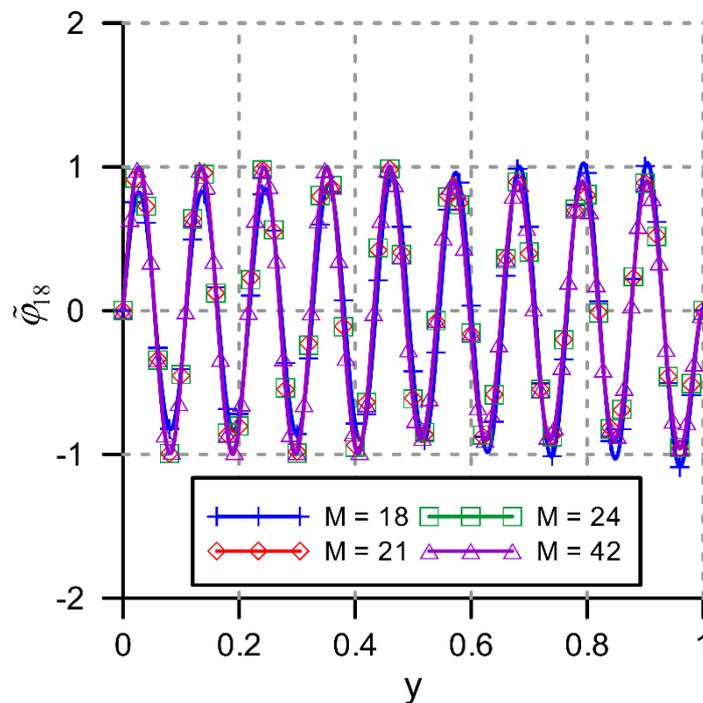


Figura 4-2. Convergência da 18ª autofunção com ordem de truncamento crescente (LISBOA & COTTA, 2018a). Variação da 18ª autofunção com a coordenada transversal para quatro diferentes ordens de truncamento: (a) $M = 18$; (b) $M = 21$; (c) $M = 24$; (d) $M = 42$.

Tabela 4-2. Convergência do 18º autovalor. Três números de Darcy diferentes são considerados: (a) $Da = 0,002$; (b) $Da = 0,02$; (c) $Da = 0,2$.

	<i>Da = 0,002</i>	<i>Da = 0,02</i>	<i>Da = 0,2</i>
<i>M = 24</i>	58,144	57,424	57,349
<i>M = 27</i>	58,142	57,423	57,348
<i>M = 30</i>	58,141	57,423	57,348
<i>M = 33</i>	58,140	57,422	57,348
<i>M = 36</i>	58,140	57,422	57,348
<i>M = 39</i>	58,139	57,422	-
<i>M = 42</i>	58,139	-	-

4.1.2.2. Desenvolvimento hidrodinâmico para diferentes números de Reynolds

Uma vez que a convergência das autofunções foi verificada, pode-se proceder para a solução do problema transformado do escoamento ao longo do canal parcialmente ocupado por meio poroso, e para a análise de convergência da expansão em autofunções da Eq. (4.10). Com o valor fixo de $M = 39$ (ver Tabela 4-2) e para um número de Darcy de 0,02, a convergência da solução do vetor velocidade é então analisada em função da ordem de truncamento N . O comportamento da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal, com a ordem de truncamento N crescente, é agora analisado para todos os três números de Reynolds definidos na Tabela 4-1. Os resultados são apresentados para posições longitudinais selecionadas na Tabela 4-3. Uma convergência satisfatória com três dígitos significativos foi atingida em todos os casos para $N < 18$, o que é comparável com as taxas de convergência obtidas para o problema de escoamento livre entre placas paralelas com uma metodologia similar (PEREZ-GUERRERO & COTTA, 1995). A componente longitudinal do vetor velocidade converge mais rapidamente em posições mais afastadas da entrada. Este fato ressalta a importância do filtro proposto, uma vez que o vetor velocidade tende assintoticamente para o perfil de velocidades completamente desenvolvido à medida que x cresce.

Para verificar o critério de truncamento do comprimento do canal usando a Eq. (4.34), resultados considerando um canal com o dobro do tamanho obtido com aquela expressão também são incluídos na Tabela 4-3. Estes resultados foram obtidos para a maior ordem de truncamento N usada para o mesmo caso. A concordância é perfeita

dentro da precisão mostrada, indicando invariância com o comprimento do canal além do ponto estabelecido pela Eq. (4.34).

Tabela 4-3. Convergência da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y = 0$) em função do número de Reynolds para posições longitudinais

selecionadas. Três casos teste mostrados: (a) $Re = 50$ e $Da = 0,02$; (b) $Re = 150$ e $Da = 0,02$; (c) $Re = 300$ e $Da = 0,02$. Valores para um canal duas vezes mais longo também são incluídos para a verificação da condição de saída empregada. Resultados obtidos com o *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA, EUA) são mostrados para comparação com os resultados da transformada integral.

(a)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 3$	0,927	0,982	1,045	1,061	1,061
$N = 6$	1,020	1,028	1,054	1,064	1,062
$N = 9$	1,016	1,024	1,053	1,064	1,062
$N = 12$	1,005	1,023	1,053	1,064	1,062
$N = 15$	1,006	1,023	1,054	1,064	1,062
$N = 18$	1,008	1,023	1,054	1,064	1,062
$2x_0$	1,008	1,023	1,054	1,064	1,062
<i>COMSOL</i>	1,007	1,024	1,055	1,065	1,064
(b)	$x = 0,3$	$x = 0,6$	$x = 1,2$	$x = 1,8$	$x = 2,4$
$N = 3$	0,967	1,009	1,031	1,039	1,044
$N = 6$	1,013	1,019	1,032	1,040	1,044
$N = 9$	1,007	1,017	1,031	1,039	1,044
$N = 12$	1,007	1,018	1,031	1,039	1,044
$N = 15$	1,007	1,018	1,031	1,039	1,044
$2x_0$	1,007	1,018	1,031	1,039	1,044
<i>COMSOL</i>	1,007	1,019	1,032	1,040	1,045
(c)	$x = 0,6$	$x = 1,2$	$x = 2,4$	$x = 3,6$	$x = 4,8$
$N = 3$	0,965	0,990	1,020	1,036	1,043
$N = 6$	0,996	0,995	1,020	1,036	1,043
$N = 9$	0,990	0,992	1,019	1,035	1,043
$N = 12$	0,990	0,992	1,019	1,035	1,043
$N = 15$	0,990	0,992	1,019	1,036	1,043
$2x_0$	0,990	0,992	1,019	1,036	1,043
<i>COMSOL</i>	0,991	0,993	1,019	1,035	1,043

Para realizar uma co-verificação, resultados de uma análise de elementos finitos obtidos com o software comercial *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA, EUA) também são apresentados na Tabela 4-3. A concordância entre os resultados advindos da transformação integral e aqueles obtidos com FEA é quase perfeita, com um desvio relativo nunca maior que ~0,2% para todas as posições longitudinais selecionadas.

A Figura 4-3 ilustra em um gráfico semi-logarítmico a evolução da componente longitudinal do vetor velocidade com a coordenada longitudinal modificada mostrada a seguir:

$$x^+ = \frac{x}{4Re} \quad (4.35)$$

A principal razão para a definição da Eq. (4.35) foi o aumento do comprimento de desenvolvimento com o número de Reynolds. Com a introdução de x^+ , todos os fenômenos relevantes podem ser colocados em um único intervalo, facilitando a análise.

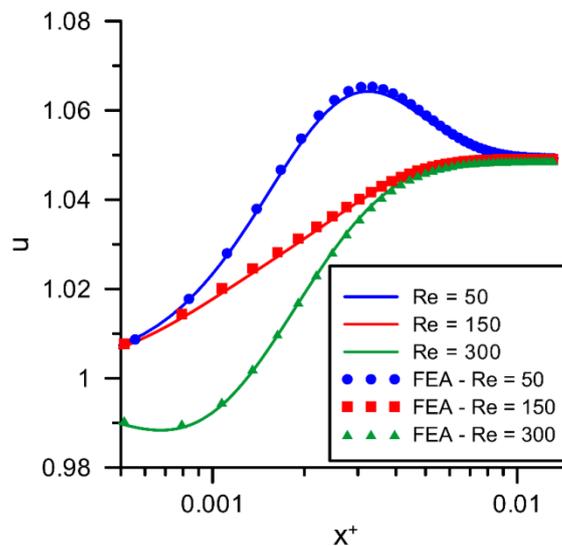


Figura 4-3. Evolução da componente longitudinal do vetor velocidade ao longo de x^+ (LISBOA & COTTA, 2018a). Comparação entre os resultados da transformada integral e FEA para a variação da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y = 0$) para três números de Reynolds diferentes ($Re = 50, 150$ e 300) e número de Darcy igual a $0,02$.

Resultados tanto para a solução com transformada integral quanto para os obtidos através de FEA são mostrados na Figura 4-3. A aderência entre os resultados das duas metodologias para toda a faixa de posições longitudinais e números de

Reynolds estudados provê verificação adicional da presente implementação, enquanto também demonstra o potencial da GITT no estabelecimento de resultados de referência.

A componente longitudinal da velocidade na linha central do canal apresenta um vale para o maior número de Reynolds estudado ($Re = 300$). A maior energia do escoamento em Reynolds maiores permite a penetração do fluido no meio poroso de maneira mais efetiva nos estágios iniciais do desenvolvimento ao longo do canal, conseqüentemente diminuindo a componente longitudinal de velocidade na linha central do canal. O inverso ocorre para o menor número de Reynolds estudado ($Re = 50$), enquanto um comportamento de certa forma neutro pode ser observado para o caso com número de Reynolds igual a 150. À medida que x^+ cresce, as três curvas tendem a colapsar, em acordo com o completo desenvolvimento do escoamento. O valor de x^+ no qual todas as curvas se fundem foi identificado como sendo $\sim 0,013$. Este valor foi considerado no desenvolvimento da Eq. (4.34) a partir de uma análise a posteriori, com o intuito de minimizar o custo computacional.

4.1.2.3. Desenvolvimento hidrodinâmico para diferentes números de Darcy

O comportamento da convergência da expansão em autofunções da Eq. (4.10) também foi investigado para diferentes números de Darcy. Resultados para a componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal para um número de Reynolds igual a 50 são apresentados na Tabela 4-4 para cinco diferentes posições longitudinais. Convergência com pelo menos três dígitos significativos pode ser observada para ordens de truncamento N menores que 18, de maneira similar ao comportamento mostrado na Tabela 4-3. A convergência para o caso com número de Darcy igual a 0,02 já foi contemplada pela Tabela 4-3. A mesma melhoria da convergência com o crescimento da coordenada longitudinal pode ser observada, com a solução filtro capturando analiticamente uma parcela significativa do escoamento.

Resultados para um canal com o dobro do comprimento também estão presentes na Tabela 4-4. A maior ordem de truncamento N usada para cada caso foi utilizada também para a averiguação do comprimento do canal. A concordância é perfeita para todos os dígitos mostrados, corroborando a adequação do truncamento do canal pela expressão da Eq. (4.34).

Comparação com os resultados obtidos com o *software* comercial *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA, EUA), também presentes na Tabela 4-4, levam à mesma conclusão sobre a adequação da abordagem de transformada integral para a obtenção de resultados de referência confiáveis para a verificação de códigos mais gerais. Uma vez mais, os desvios relativos entre FEA e a abordagem híbrida numérica-analítica empregada fica abaixo de ~0,2%.

Tabela 4-4. Convergência da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y = 0$) em função do número de Darcy para posições longitudinais selecionadas e número de Reynolds igual a 50. Dois casos teste mostrados: (a) $Re = 50$ e $Da = 0,002$; (b) $Re = 50$ e $Da = 0,2$. Valores para um canal duas vezes mais longo também são incluídos para a verificação da condição de saída empregada. Resultados obtidos com o *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA, EUA) são mostrados para comparação com os resultados da transformada integral.

(a)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 3$	0,984	1,045	1,182	1,272	1,317
$N = 6$	1,009	1,065	1,187	1,273	1,317
$N = 9$	1,027	1,067	1,186	1,273	1,317
$N = 12$	1,018	1,066	1,186	1,273	1,317
$N = 15$	1,017	1,066	1,186	1,273	1,317
$N = 18$	1,019	1,066	1,187	1,273	1,317
$2x_o$	1,019	1,066	1,187	1,273	1,317
<i>COMSOL</i>	1,019	1,067	1,187	1,274	1,319
(b)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 3$	0,925	0,968	0,991	0,963	0,924
$N = 6$	1,020	1,013	0,999	0,966	0,926
$N = 9$	1,012	1,008	0,999	0,966	0,926
$N = 12$	1,000	1,007	0,999	0,966	0,926
$N = 15$	1,001	1,007	0,999	0,966	0,926
$N = 18$	1,003	1,007	1,000	0,967	0,926
$2x_o$	1,003	1,007	1,000	0,967	0,926
<i>COMSOL</i>	1,003	1,008	1,001	0,968	0,928

Os perfis da componente longitudinal de velocidade ao longo da direção transversal, para um número de Reynolds igual a 50, são mostrados na Figura 4-4. Quatro diferentes posições longitudinais foram estudadas para três diferentes números de Darcy. A aderência na escala gráfica com os resultados de FEA obtidos com o *COMSOL* (Burlington, MA, EUA) é perfeita, contribuindo ainda mais para o esforço de co-verificação. À medida que a coordenada longitudinal cresce, os efeitos dos diferentes números de Darcy se tornam mais evidentes. Como esperado, para o maior número de Darcy, mais fluido penetra e flui através do meio poroso. Claramente, a continuidade do vetor velocidade é respeitada com a formulação em domínio único. A continuidade tanto da componente normal quanto tangencial de tensão é mais difícil de ser identificada, baseado somente nos gráficos da Figura 4-4. Com números de Darcy crescentes, uma clara tendência em direção ao perfil parabólico de velocidade típico do escoamento de Poiseuille entre placas paralelas pode ser observada, principalmente, na Figura 4-4d. Tal comportamento é esperado, uma vez que, com o número de Darcy tendendo a infinito, a condição de fluido livre e o correspondente perfil parabólico completamente desenvolvido são recuperados.

Resultados para a componente transversal da velocidade ao longo da coordenada y são apresentados na Figura 4-5, para as mesmas quatro posições longitudinais e três números de Darcy diferentes ($Da = 0,002, 0,02$ e $0,2$). Mais uma vez, resultados do *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA, EUA) estão em perfeita concordância com aqueles obtidos pela transformada integral aqui proposta. A tendência de maior penetração no meio poroso para maiores números de Darcy pode novamente ser observada ao analisar os perfis da componente transversal da velocidade. Para $Da = 0,002$, a velocidade transversal se mantém majoritariamente na região negativa, consistente com um fluxo em direção à linha central do canal de uma camada limite em desenvolvimento. Em outras palavras, com a diminuição do número de Darcy, o meio poroso se comporta cada vez mais como uma parede impermeável. O comportamento inverso é mostrado pelo outro extremo entre os números de Darcy simulados. Nos resultados para $Da = 0,2$, a velocidade transversal sempre se mantém positiva (em direção à parede), indicando baixa resistência ao escoamento na interface entre o fluido livre e o meio poroso. Para o número de Darcy intermediário, um regime de certa forma misto pode ser observado, com os valores da velocidade transversal majoritariamente positivos, mas mostrando valores negativos nos estágios iniciais do desenvolvimento hidrodinâmico.

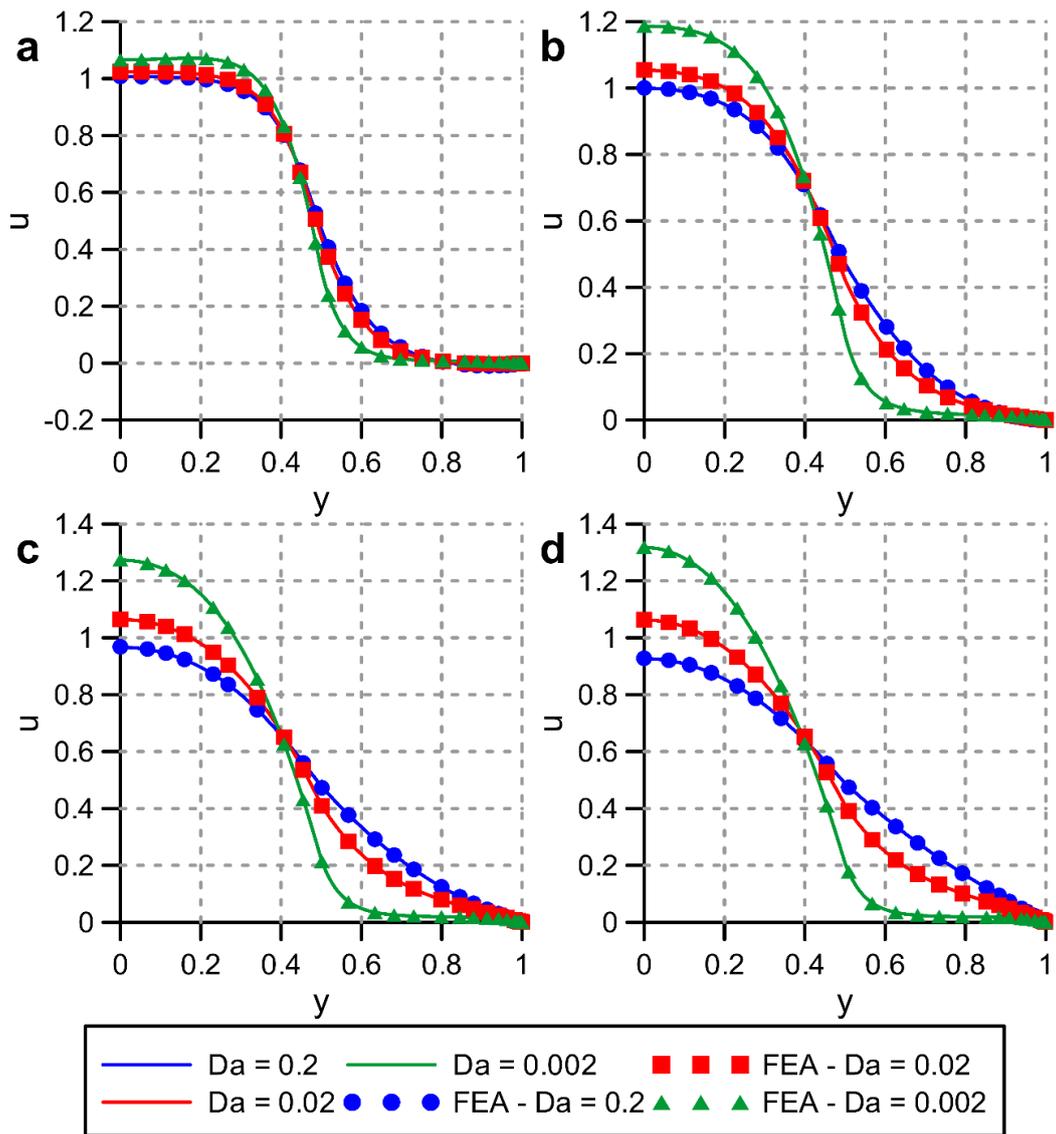


Figura 4-4. Perfis da componente longitudinal do vetor velocidade para $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018a). Variação da componente longitudinal do vetor velocidade com a direção transversal para três diferentes números de Darcy. Quatro posições longitudinais são mostradas: (a) $x = 0,2$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,6$; (d) $x = 0,8$.

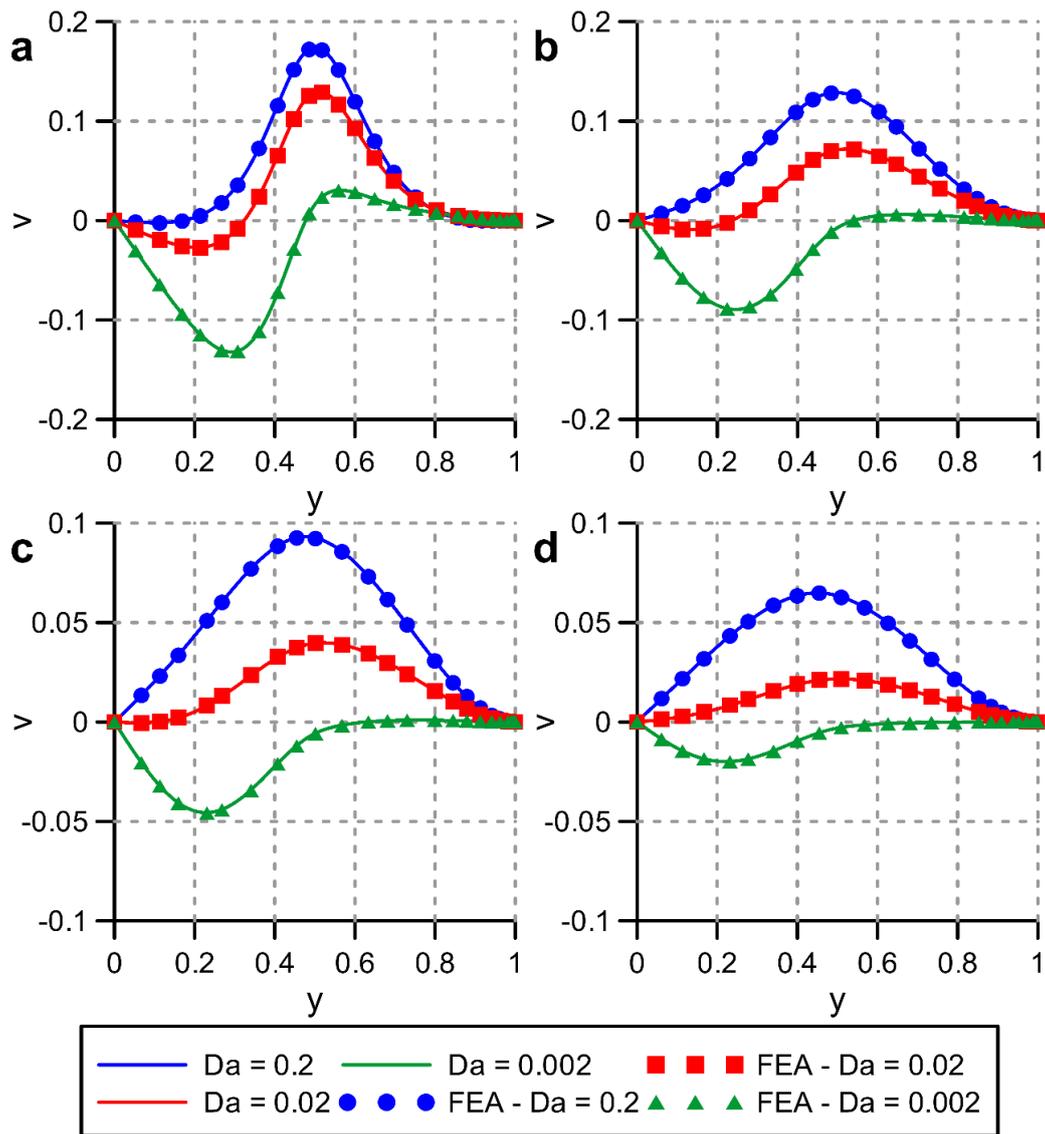


Figura 4-5. Perfis da componente transversal do vetor velocidade para $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018a). Variação da componente transversal do vetor velocidade com a direção transversal para três diferentes números de Darcy. Quatro posições longitudinais são mostradas: (a) $x = 0,2$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,6$; (d) $x = 0,8$.

4.2. Método de Solução das Equações de Navier-Stokes em um Canal Corrugado

Nesta seção o método de transformada integral será empregado na solução das equações de Navier-Stokes em geometrias irregulares para uma situação física na qual um fluido escoava entre placas corrugadas paralelas e simétricas. Tal geometria é compatível com uma estratégia para o aumento da razão área-volume em RFBs sem membrana empregando eletrodos sólidos em configuração flow-by.

4.2.1. Formulação e Metodologia de Solução

4.2.1.1. Modelo do escoamento

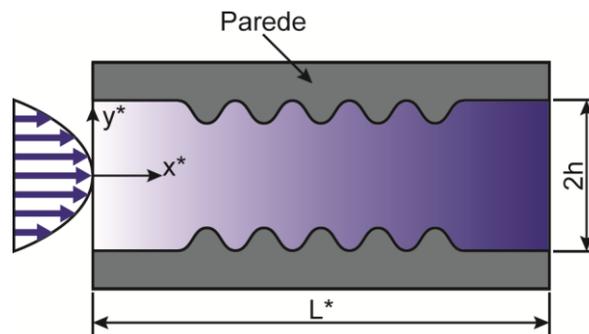


Figura 4-6. Representação esquemática de um canal de placas corrugadas simétricas. Condição de entrada e sistema de coordenadas também são indicados.

A Figura 4-6 mostra uma representação esquemática do canal de placas corrugadas que será o tema de análise desta seção. Um sistema de coordenadas Cartesiano é incluído na linha central no início do canal. O escoamento completamente desenvolvido imposto na entrada também é ilustrado. O canal conta com duas seções de placas paralelas à montante e à jusante com uma seção central com corrugação senoidal. A transição geométrica entre as seções reta e corrugada é feita de maneira suave, e a parte senoidal tem altura limitada pela altura das zonas retas, ou seja, altura máxima igual a $2h$. Ademais, ao longo dos desenvolvimentos deste trabalho, cinco períodos completos de uma senóide serão usados na construção da geometria das paredes superior e inferior, sendo essas simétricas entre si. Dessa forma, a função que representa a interface entre a parede superior da Figura 4-6 e o fluido é dada por:

$$y_2(x) = \begin{cases} 1 + \frac{\alpha}{2} [\cos(2\pi f_c(x-x_1)) - 1], & x_1 \leq x \leq x_2 \\ 1, & x < x_1 \text{ ou } x > x_2 \end{cases} \quad (4.36)$$

em que x é a coordenada horizontal adimensional $x = x^*/h$, α é a amplitude adimensional da corrugação senoidal, f_c é a frequência da corrugação senoidal, x_1 é a coordenada horizontal adimensional que marca o início da zona corrugada e x_2 é a coordenada horizontal adimensional que marca o fim da zona corrugada. Por simetria, a função que gera a interface entre a parede inferior da Figura 4-6 e o fluido é dada por:

$$y_1(x) = -y_2(x) = \begin{cases} -1 - \frac{\alpha}{2} [\cos(2\pi f_c(x-x_1)) - 1], & x_1 \leq x \leq x_2 \\ -1, & x < x_1 \text{ ou } x > x_2 \end{cases} \quad (4.37)$$

Os parâmetros introduzidos nas Eqs. (4.36) e (4.37) são mantidos constantes em todos os casos analisados neste trabalho, com exceção da amplitude da corrugação. Seja x_o a razão entre o comprimento do canal e metade da altura deste (L^*/h), a Tabela 4-5 resume os valores empregados para cada uma das variáveis pertinentes de acordo com o estabelecido previamente a partir da Figura 4-6.

Tabela 4-5. Parâmetros para a construção das interfaces entre as paredes corrugadas e o fluido.

Variável	Valor
f_c	1
x_1	1,5
x_2	6,5
x_o	8

As equações da continuidade e de Navier-Stokes para um escoamento incompressível com propriedades constantes em regime permanente são adequadas para modelar a situação física em questão. Adicionalmente, no âmbito de micro-RFBs, é assumido regime laminar para o escoamento, em virtude das dimensões reduzidas e do

baixo número de Reynolds tipicamente associado a elas. O modelo diferencial parcial adequado, em sua forma vetorial, é apresentado abaixo:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.38.a)$$

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \frac{4}{Re} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (4.38.b)$$

em que \mathbf{u} é o vetor velocidade adimensional, ∇ é o operador nabla adimensional, p é o campo de pressão adimensional e Re é o número de Reynolds.

As quantidades adimensionais são obtidas a partir de seus equivalentes dimensionais da seguinte maneira:

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{u}^*}{u_0}; \nabla = h \nabla^*; p = \frac{p^*}{\rho_0 u_0^2}; Re = \frac{4 \rho_0 u_0 h}{\mu_0} \quad (4.39.a-d)$$

sendo \mathbf{u}^* o vetor velocidade, u_0 a componente longitudinal da velocidade na entrada, ∇^* o operador nabla, ρ_0 a massa específica do fluido, p^* o campo de pressão e μ_0 a viscosidade dinâmica do fluido.

Para completar o processo de modelagem, as condições de contorno adequadas devem ser determinadas. Na entrada, um perfil de velocidades completamente desenvolvido é imposto, supondo que o comprimento necessário para o desenvolvimento hidrodinâmico é muito pequeno com os baixos números de Reynolds envolvidos. Nas paredes, condições de não-deslizamento e não-penetrabilidade são impostas. Para a saída, opta-se pela imposição de invariância longitudinal da vorticidade e componente transversal do vetor velocidade nula, conforme proposto anteriormente na literatura (QUARTAPELLE & NAPOLITANO, 1984; PEREZ-GUERRERO et al., 2000; SILVA et al., 2011). Tais condições de contorno podem ser traduzidas matematicamente como segue:

$$\mathbf{u}(0, y) = [u_f(0, y) \quad 0 \quad 0]^T; v(x_o, y) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \right]_{x=x_o} = 0 \quad (4.40.a,b)$$

$$\mathbf{u}(x, y_1(x)) = \mathbf{u}(x, y_2(x)) = 0 \quad (4.40.c,d)$$

em que u_f é a componente longitudinal da solução filtro (ver seção 4.2.1.2), u é a componente longitudinal do vetor velocidade adimensional e v é a componente transversal do vetor velocidade adimensional.

4.2.1.2. Solução filtro

Conforme já fora descrito na seção 4.1.1.2, há grande benefício em termos de convergência com o emprego de filtros que extraem analiticamente informações físicas conhecidas *a priori* do modelo diferencial parcial sendo resolvido por transformação integral (COTTA, 1993; 1998; COTTA & MIKHAILOV, 1997; COTTA et al., 2016). Para a análise do escoamento em um canal bidimensional corrugado, uma simplificação para um campo de velocidades quasi-desenvolvido é proposta como filtro. Em outras palavras, os efeitos inerciais e de difusão de quantidade de movimento na direção longitudinal são negligenciados, dando origem a um problema de Poiseuille (POISEUILLE, 1844; WHITE, 2006) para cada seção transversal do canal. Esta estratégia já foi empregada com sucesso em outras aplicações semelhantes da GITT (PEREZ-GUERRERO et al., 2000; SILVA et al., 2011). O modelo matemático obtido a partir da Eq. (4.38.b) com as simplificações mencionadas, bem como com a condição de conservação da massa, é tal que:

$$\frac{\partial^2 u_f}{\partial y^2} - \frac{Re}{4} \frac{dp_s}{dx} = 0 \quad (4.41.a)$$

com condições de contorno dadas por,

$$u_f(x, y_1(x)) = 0; u_f(x, y_2(x)) = 0 \quad (4.41.b,c)$$

e princípio da conservação da massa dado por,

$$\int_{y_1(x)}^{y_2(x)} u_f(y) dy = 2 \quad (4.41.d)$$

em que p_s é o campo de pressão adimensional para o escoamento quasi-desenvolvido.

Resolvendo a Eq. (4.41.a) e empregando a condição de conservação da massa que passa pela entrada do canal para a determinação do gradiente de pressão, temos que:

$$u_f(x, y) = \frac{3}{2y_2(x)} \left[1 - \frac{y^2}{y_2(x)^2} \right] \quad (4.42)$$

sendo que a identidade $y_1(x) = -y_2(x)$ foi usada para uma maior simplicidade da expressão.

É importante notar que, para que seja possível conservar massa e cumprir com a Eq. (4.38.a), a componente transversal do vetor velocidade deve ser não nula. Uma expressão para esta componente pode ser facilmente obtida por integração, ao impor a equação da continuidade da seguinte forma:

$$v_f(x, y) = -\int_{y_1(x)}^y \frac{\partial u_f}{\partial x} dy = \frac{3y_2'(x)}{2y_2(x)^2} y \left[1 - \frac{y^2}{y_2(x)^2} \right] \quad (4.43)$$

O vetor velocidade é, então, decomposto em duas partes, sendo uma correspondente à solução filtro obtida e outra que efetivamente será encontrada pelo método de transformação integral. Matematicamente,

$$\mathbf{u}(x, y) = \mathbf{u}_f(x, y) + \hat{\mathbf{u}}(x, y) \quad (4.44.a)$$

sendo,

$$\mathbf{u}_f(x, y) = \left[u_f(x, y) \quad v_f(x, y) \quad 0 \right]^T \quad (4.44.b)$$

Finalmente, ao substituir a Eq. (4.44.a) nas Eqs. (4.38.a) e (4.38.b), e lembrando que a solução filtro cumpre a equação da continuidade, temos as equações de Navier-Stokes filtradas a seguir:

$$\nabla \cdot \hat{\mathbf{u}} = 0 \quad (4.45.a)$$

$$(\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \hat{\mathbf{u}} + (\hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla) \mathbf{u}_f + (\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \hat{\mathbf{u}} + (\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \mathbf{u}_f = -\nabla p + \frac{4}{Re} \nabla^2 \hat{\mathbf{u}} + \frac{4}{Re} \nabla^2 \mathbf{u}_f \quad (4.45.b)$$

4.2.1.3. Problema de autovalor

Adotando a mesma estratégia utilizada na seção 4.1.1.3 para um canal parcialmente ocupado por meios porosos, o vetor velocidade é aqui decomposto em um escoamento base – solução filtro – somado a um número infinito de vórtices perturbando-o. Portanto,

$$\hat{\mathbf{u}}(x, y) = \sum_{i=1}^{\infty} \nabla \times [\bar{\phi}_i(x) \Phi_i(x, y)] \quad (4.46)$$

Note que, diferente do que é mostrado na Eq. (4.10), o vetor Φ_i varia com as duas variáveis independentes. Esta dependência está de acordo com a estratégia de aplicar a transformação integral em apenas uma das direções – no caso na direção vertical y –, o que obriga que a autofunção vetorial varie entre cada seção transversal de modo a cumprir as condições de contorno apropriadas (PEREZ-GUERRERO et al., 2000; SPHAIER & COTTA, 2000).

Para problemas bidimensionais, mais uma vez a autofunção vetorial Φ_i tem apenas a componente na direção z não nula. Portanto, de maneira semelhante à Eq. (4.13),

$$\Phi_i(x, y) = [0 \quad 0 \quad \tilde{\varphi}_i(x, y)]^T \quad (4.47)$$

Um problema de autovalor apropriado para a solução das equações de Navier-Stokes em geometrias irregulares já foi reportado na literatura (PEREZ-GUERRERO et al., 2000; SILVA et al., 2011) e este é reproduzido abaixo:

$$\frac{\partial^4 \varphi_i}{\partial y^4} = \lambda_i(x)^4 \varphi_i(x, y) \quad (4.48.a)$$

com condições de contorno e normalização dadas por,

$$\begin{aligned} \varphi_i(x, y_1(x)) = 0; \quad \left. \frac{\partial \varphi_i}{\partial \mathbf{n}} \right|_{y=y_1(x)} &= 0 \\ \varphi_i(x, y_2(x)) = 0; \quad \left. \frac{\partial \varphi_i}{\partial \mathbf{n}} \right|_{y=y_2(x)} &= 0 \end{aligned} \quad (4.48.b-g)$$

$$\tilde{\varphi}_i(x, y) = \frac{\varphi_i(x, y)}{\sqrt{N_i(x)}}; \quad N_i(x) = \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \varphi_i(x, y)^2 dy$$

A autofunção vetorial com a solução da Eq. (4.48.a) exhibe a seguinte propriedade da ortogonalidade:

$$\int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \Phi_i(x, y) \cdot \Phi_j(x, y) dy = \delta_{ij} \quad (4.49)$$

Empregando uma mudança de variável tal que $\eta = y/y_2(x)$ e a identidade $y_1(x) = -y_2(x)$, temos que:

$$\frac{d^4 \varphi_i}{d\eta^4} = [\lambda_i(x) y_2(x)]^4 \varphi_i(\eta) \quad (4.50.a)$$

com condições de contorno dadas por,

$$\begin{aligned} \varphi_i(-1) = 0; \quad \left. \frac{d\varphi_i}{d\eta} \right|_{\eta=-1} &= 0 \\ \varphi_i(1) = 0; \quad \left. \frac{d\varphi_i}{d\eta} \right|_{\eta=1} &= 0 \end{aligned} \quad (4.50.b-e)$$

As Eqs. (4.50.a-e) admitem duas soluções analíticas: uma função par e outra ímpar. Na presente situação física, em virtude da simetria do campo de velocidades, apenas a função ímpar é relevante para a solução das equações de Navier-Stokes. Seja $\hat{\lambda}_i = \lambda_i(x) y_2(x)$, tal solução é mostrada abaixo:

$$\varphi_i(\eta) = \frac{\sin(\hat{\lambda}_i \eta)}{\sin(\hat{\lambda}_i)} - \frac{\sinh(\hat{\lambda}_i \eta)}{\sinh(\hat{\lambda}_i)} \quad (4.51)$$

sendo que os autovalores são obtidos numericamente a partir da seguinte equação transcendental,

$$\tan(\hat{\lambda}_i) = \tanh(\hat{\lambda}_i) \quad (4.52)$$

Finalmente, substituindo as definições para η e $\hat{\lambda}_i$ introduzidas anteriormente, e normalizando a autofunção, temos que a autofunção normalizada a ser usada como base para a expansão do vetor velocidades em um canal corrugado é dada por:

$$\tilde{\varphi}_i(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2y_2(x)}} \left[\frac{\sin(\lambda_i(x)y)}{\sin(\lambda_i(x)y_2(x))} - \frac{\sinh(\lambda_i(x)y)}{\sinh(\lambda_i(x)y_2(x))} \right] \quad (4.53)$$

4.2.1.4. Problema transformado

A definição do vetor velocidade como na Eq. (4.46) e o fato de a solução filtro expressa pela Eq. (4.44.b) ser solenoidal fazem com que a equação da continuidade seja automaticamente satisfeita. Portanto, o processo de transformação integral é focado na solução das equações de Navier-Stokes em sua forma filtrada, como mostrado na Eq. (4.45.b). Seja dV um volume infinitesimal que compreende toda a seção transversal do canal da Figura 4-6 e tem um comprimento infinitesimal dx . Seguindo um procedimento semelhante ao empregado na seção 4.1.1.4, o operador $\int_{dV} (\nabla \times \Phi_i) \cdot _ dv$ na Eq. (4.45.b) e a identidade vetorial da Eq. (4.21) são aplicados, resultando, após a substituição das equações de Navier-Stokes para eliminar a integral de superfície, em,

$$\begin{aligned} \int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times [(\hat{u} \cdot \nabla) \hat{u}] + \nabla \times [(\hat{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}_f] + \nabla \times [(\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \hat{u}] + \right. \\ \left. + \nabla \times [(\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \mathbf{u}_f] - \frac{4}{Re} \nabla^2 (\nabla \times \hat{u}) - \frac{4}{Re} \nabla^2 (\nabla \times \mathbf{u}_f) \right\} dv = 0 \end{aligned} \quad (4.54)$$

Note que, novamente, o rotacional elimina qualquer termo relacionado ao campo de pressão, dispensando que se proponha uma expansão em autofunções para ele e simplificando enormemente o processo de solução das equações de Navier-Stokes.

Procedendo com o processo de transformação integral iniciado com a Eq. (4.54), expandindo-a para um sistema de coordenadas Cartesiano tal qual o mostrado na Figura 4-6, substituindo as Eqs. (4.46) e (4.47) e usando a solução filtro proposta na Eq. (4.44.b), temos que:

- Para os termos inerciais:

$$\begin{aligned} \int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times [(\hat{u} \cdot \nabla) \hat{u}] \right\} dv = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ A_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}_k + B_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}'_k + C_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}''_k + \right. \\ \left. + D_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}'''_k + E_{ijk} \bar{\phi}'_j \bar{\phi}_k + G_{ijk} \bar{\phi}'_j \bar{\phi}'_k + H_{ijk} \bar{\phi}'_j \bar{\phi}''_k \right\} w dx \end{aligned} \quad (4.55.a)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned}
A_{ijk} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial x} \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_k}{\partial x^2 \partial y} + \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial x} \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_k}{\partial y^3} - \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_k}{\partial x^3} - \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_k}{\partial x \partial y^2} \right\} dy \\
B_{ijk} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ 2 \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial x} \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_k}{\partial x \partial y} - 3 \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_k}{\partial x^2} - \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_k}{\partial y^2} \right\} dy \\
C_{ijk} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial x} \frac{\partial \tilde{\varphi}_k}{\partial y} - 3 \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \frac{\partial \tilde{\varphi}_k}{\partial x} \right\} dy \\
D_{ijk} &= - \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \tilde{\varphi}_k dy \\
E_{ijk} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ \tilde{\varphi}_j \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_k}{\partial x^2 \partial y} + \tilde{\varphi}_j \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_k}{\partial y^3} \right\} dy \\
G_{ijk} &= 2 \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \tilde{\varphi}_j \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_k}{\partial x \partial y} dy \\
H_{ijk} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \tilde{\varphi}_j \frac{\partial \tilde{\varphi}_k}{\partial y} dy
\end{aligned} \tag{4.55.b-h}$$

- Para os termos inerciais envolvendo a solução filtro:

$$\int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times [(\hat{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}_f] + \nabla \times [(\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \hat{u}] \right\} dV = \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ I_{ij} \bar{\phi}_j + J_{ij} \bar{\phi}_j' + \right. \tag{4.56.a}$$

$$\left. + O_{ij} \bar{\phi}_j'' + P_{ij} \bar{\phi}_j'' \right\} w dx$$

com coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned}
I_{ij} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \left[\frac{\partial^2 v_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_f}{\partial y^2} \right] + \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial x} \left[\frac{\partial^2 u_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_f}{\partial y^2} \right] - \right. \\
&\quad \left. - u_f \left[\frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_j}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_j}{\partial x \partial y^2} \right] - v_f \left[\frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_j}{\partial x^2 \partial y} + \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_j}{\partial y^3} \right] \right\} dy \\
J_{ij} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ \tilde{\varphi}_j \left[\frac{\partial^2 u_f}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 v_f}{\partial x^2} \right] - u_f \left[\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_j}{\partial y^2} - 3 \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_j}{\partial x^2} \right] - v_f \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_j}{\partial x \partial y} \right\} dy \tag{4.56.b-e} \\
O_{ij} &= - \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ 3 u_f \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial x} + v_f \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial y} \right\} dy \\
P_{ij} &= - \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} u_f \tilde{\varphi}_i \tilde{\varphi}_j dy
\end{aligned}$$

$$\int_{dV} \Phi_i \cdot \left\{ \nabla \times [(\mathbf{u}_f \cdot \nabla) \mathbf{u}_f] \right\} dV = g_{c,i} w dx \tag{4.57.a}$$

com coeficiente integral dado por,

$$g_{c,i} = \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ u_f \left[\frac{\partial^2 v_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_f}{\partial y^2} \right] - v_f \left[\frac{\partial^2 u_f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_f}{\partial y^2} \right] \right\} \quad (4.57.b)$$

- Para o termo difusivo:

$$-\frac{4}{Re} \int_{dV} \Phi_i \cdot \nabla^2 (\nabla \times \hat{u}) dV = \frac{4}{Re} \left[\bar{\varphi}_i^{(iv)} + \lambda_i^4 \bar{\varphi}_i \right] + \frac{4}{Re} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ Q_{ij} \bar{\varphi}_j + R_{ij} \bar{\varphi}_j' + T_{ij} \bar{\varphi}_j'' + U_{ij} \bar{\varphi}_j''' \right\} \quad (4.58.a)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned} Q_{ij} &= \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ 2 \frac{\partial^4 \tilde{\varphi}_j}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \tilde{\varphi}_j}{\partial x^4} \right\} dy \\ R_{ij} &= 4 \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_j}{\partial x \partial y^2} + \frac{\partial^3 \tilde{\varphi}_j}{\partial x^3} \right\} dy \\ T_{ij} &= 2 \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ 3 \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_j}{\partial y^2} \right\} dy \\ U_{ij} &= 4 \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \frac{\partial \tilde{\varphi}_j}{\partial x} dy \end{aligned} \quad (4.58.b-e)$$

- Para o termo difusivo envolvendo o filtro:

$$-\frac{4}{Re} \int_{dV} \Phi_i \cdot \nabla^2 (\nabla \times \mathbf{u}_f) dV = \frac{4}{Re} g_{d,i} \quad (4.59.a)$$

com coeficiente integral dado por,

$$g_{d,i} = \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\varphi}_i \left\{ 2 \frac{\partial^3 u_f}{\partial x^2 \partial y} - \frac{\partial^3 v_f}{\partial x^3} \right\} dy \quad (4.59.b)$$

Somando as expressões obtidas de acordo com a Eq. (4.54) e rearranjando, temos um sistema infinito de equações diferenciais ordinárias de quarta ordem acopladas que é utilizado para a solução das equações de Navier-Stokes em um canal corrugado. Tal sistema é dado por:

$$\begin{aligned}
\bar{\phi}_i^{(iv)} = & -\lambda_i^4 \bar{\phi}_i - \frac{Re}{4} g_{c,i} - g_{d,i} - \frac{Re}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (A_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}_k + B_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}'_k + C_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}''_k + \\
& + D_{ijk} \bar{\phi}_j \bar{\phi}'''_k + E_{ijk} \bar{\phi}'_j \bar{\phi}_k + G_{ijk} \bar{\phi}'_j \bar{\phi}'_k + H_{ijk} \bar{\phi}'_j \bar{\phi}''_k) - \sum_{j=1}^{\infty} \left[\left(\frac{Re}{4} I_{ij} + Q_{ij} \right) \bar{\phi}_j + \right. \\
& \left. + \left(\frac{Re}{4} J_{ij} + R_{ij} \right) \bar{\phi}'_j + \left(\frac{Re}{4} O_{ij} + T_{ij} \right) \bar{\phi}''_j + \left(\frac{Re}{4} P_{ij} + U_{ij} \right) \bar{\phi}'''_j \right]
\end{aligned} \quad (4.60)$$

Um procedimento um tanto diferente é seguido para a transformação integral das condições de contorno das Eqs. (4.40.a-d). Seja \mathbf{a} o vetor gerado no interior do rotacional na Eq. (4.46), assumindo a linearidade desse operador em relação ao somatório infinito que o contorna. A substituição da Eq. (4.44.a) nas condições de contorno das Eqs. (4.40.a-d) e a constatação de que a solução filtro é invariante com a coordenada x na vizinhança da saída do canal resultam em:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial a_z}{\partial y} &= 0, \text{ em } x = 0 \\
-\frac{\partial a_z}{\partial x} &= 0, \text{ em } x = 0 \\
-\frac{\partial a_z}{\partial x} &= 0, \text{ em } x = x_o \\
-\frac{\partial^3 a_z}{\partial x^3} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left(\frac{\partial a_z}{\partial x} \right) &= 0, \text{ em } x = x_o
\end{aligned} \quad (4.61.a-d)$$

sendo a_z a componente do vetor \mathbf{a} na direção z .

Integrando a Eq. (4.61.a) na direção y , assumindo valor nulo para a_z na parede inferior do canal ($y = y_1(x)$), e, por fim, substituindo a expansão em autofunções vetoriais da Eq. (4.46), temos que:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(0) \Phi_i(0, y) &= 0 \\
\sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}'_i(0) \Phi_i(0, y) &= 0 \\
\sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}'_i(x_o) \Phi_i(x_o, y) &= 0 \\
\sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}'''_i(x_o) \Phi_i(x_o, y) &= 0
\end{aligned} \quad (4.62.a-d)$$

em que a invariância da autofunção vetorial Φ_i nas vizinhanças da entrada e da saída do canal foi empregada.

Aplicando a transformação integral $\int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \Phi_j \cdot _ dy$ e lançando mão da propriedade da ortogonalidade expressa pela Eq. (4.49), as condições de contorno transformadas tornam-se:

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_i(0) = 0; \bar{\phi}'_i(0) = 0 \\ \bar{\phi}'_i(x_o) = 0; \bar{\phi}''_i(x_o) = 0 \end{aligned} \quad (4.63.a-d)$$

4.2.1.5. Procedimento de solução

Na prática, é impossível resolver o sistema infinito de equações diferenciais ordinárias acopladas da Eq. (4.60), sendo necessário o truncamento do mesmo em uma ordem N . Tal ordem de truncamento está intimamente ligada à quantidade de termos efetivamente utilizados na expansão em autofunções vetoriais expressa pela Eq. (4.46). Ademais, a ordem de truncamento N é o único parâmetro a ser controlado para a avaliação da convergência da proposta de expansão em autofunções vetoriais.

Expressões analíticas para as integrais das Eqs. (4.55.b-h), (4.56.b-e), (4.57.b), (4.58.b-e) e (4.59.b) são obtidas com o auxílio de rotinas de computação simbólica disponíveis no *software Wolfram Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016). Todos estes coeficientes integrais dependem explicitamente da coordenada na direção horizontal, em virtude da variação da altura da seção transversal com a mesma.

A dependência dos coeficientes integrais das funções que dão origem às paredes superior e inferior do canal de placas corrugadas gera um possível problema numérico com o emprego direto das funções propostas para as paredes superior e inferior das Eqs. (4.36) e (4.37). Tais funções são classe C^1 , ou seja, somente elas próprias e suas derivadas de ordem 1 são contínuas. Entretanto, derivadas de ordem superior a 1 são observadas nas expressões para os coeficientes integrais do problema transformado. Portanto, utilizar diretamente as funções propostas para o contorno das paredes do canal da Figura 4-6 impede que a conservação da quantidade de movimento linear se concretize na vizinhança dos pontos x_1 e x_2 . Tal problema foi identificado em soluções anteriores do escoamento em canais de placas corrugadas, o que explicaria os

comportamentos qualitativamente contraditórios com a física do problema observados nos resultados apresentados nestes trabalhos (WANG & CHEN, 2002; SILVA et al., 2011). Para superar essa adversidade, uma modificação simples com o intuito de tornar as funções e suas derivadas de qualquer ordem contínuas em todo o domínio é proposta a seguir:

Seja,

$$U_s(x, x') = \frac{1}{1 + \exp(-b(x - x'))} \quad (4.64.a)$$

temos que,

$$\begin{aligned} y_2(x) &= 1 + \frac{\alpha}{2} [\cos(2\pi f_c(x - x_1)) - 1] [U_s(x, x_1) - U_s(x, x_2)] \\ y_1(x) &= -1 - \frac{\alpha}{2} [\cos(2\pi f_c(x - x_1)) - 1] [U_s(x, x_1) - U_s(x, x_2)] \end{aligned} \quad (4.64.b,c)$$

Para determinar o valor ideal de b na Eq. (4.64.a) de maneira a reproduzir a geometria gerada pelas Eqs. (4.36) e (4.37), o gráfico da Figura 4-7 é usado. Nesta figura, a geometria mais crítica com uma amplitude adimensional igual a 0,3 é mostrada para três valores diferentes de b . Fica claro que a partir de $b = 50$ pouca variação entre a geometria contínua e a exata pode ser observada. Portanto, este valor é utilizado para a simulação das equações de Navier-Stokes em um canal de paredes corrugadas.

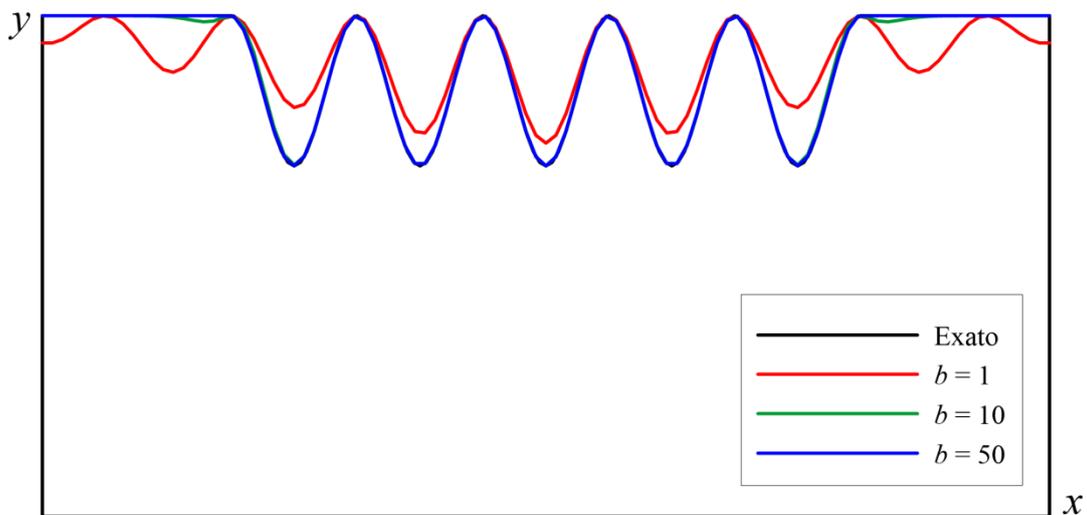


Figura 4-7. Convergência da geometria com transição contínua entre a parte reta e a senoidal com $\alpha = 0,3$.

A solução numérica do problema transformado das Eqs. (4.60) e (4.63.a-d) é obtida com o uso de um método de colocação com a aproximação de Simpson e uma tolerância para o resíduo de 10^{-3} (SHAMPINE et al., 2006). Tal método foi programado diretamente no *Wolfram Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016), *software* escolhido em virtude de sua facilidade em lidar com métodos híbridos numérico-analíticos, para evitar transições de plataforma entre etapas do procedimento de solução. De posse da solução do problema transformado, as Eqs. (4.44.a) e (4.46) são utilizadas para recuperar o vetor velocidades e completar o procedimento de transformação integral das equações de Navier-Stokes em um canal de placas corrugadas simétricas.

4.2.1.6. Pós-processamento

Além do vetor velocidade, outra grandeza de interesse para a análise do escoamento em um canal de placas corrugadas é o coeficiente de atrito. A definição proposta é a mostrada a seguir (WANG & CHEN, 2002):

$$C_f = \frac{\tau_w}{\rho_0 u_0^2} = \frac{4}{Re} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \Bigg|_{y=y_2(x)} \quad (4.65)$$

em que C_f é o coeficiente de atrito e τ_w é a tensão cisalhante na parede.

4.2.1.7. Casos-testes

A análise do escoamento em um canal de placas corrugadas será feita variando tanto a amplitude adimensional da região senoidal, quanto o número de Reynolds. A amplitude adimensional assumirá os três seguintes valores: $\alpha = 0,1; 0,2; 0,3$. Para cada um desses valores da amplitude adimensional, as equações de Navier-Stokes são resolvidas por transformação integral para três diferentes números de Reynolds, sendo eles: $Re = 0,5; 1; 5$. Esses números de Reynolds são condizentes com a intenção de utilizar os resultados na análise de baterias de fluxo microfluídicas, nas quais as dimensões diminutas impõem baixos números de Reynolds. Todos os demais parâmetros são fixos ao longo de todos os casos (ver Tabela 4-5). Em um esforço de co-validação, resultados para os mesmos parâmetros aqui empregados são obtidos com o software comercial *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA).

4.2.2. Resultados e Discussão

4.2.2.1. Análise de convergência

Antes de proceder com a análise dos resultados obtidos para o escoamento em um canal de placas corrugadas, é preciso se certificar de que os resultados estão satisfatoriamente convergidos. Para tanto, tabelas de convergência mostrando a variação do vetor velocidade em certos pontos selecionados no interior do canal com a ordem de truncamento N são utilizadas. A Tabela 4-6 mostra como as componentes do vetor velocidade se comportam para a situação mais crítica ($Re = 5$) dentre as analisadas, contemplando os três valores de amplitude adimensional empregados. Convergência satisfatória até a terceira casa decimal é obtida para ordens de truncamento menores que 12. Portanto, $N = 12$ será utilizado nos resultados subsequentes desta seção.

Tabela 4-6. Convergência das componentes do vetor velocidade para quatro posições selecionadas ao longo da linha $y = 0,5$ e número de Reynolds igual a 5. (a) $\alpha = 0,1$; (b) $\alpha = 0,2$; (c) $\alpha = 0,3$.

(a)	$x = 1,75$		$x = 2$		$x = 6$		$x = 6,25$	
	u	v	u	v	u	v	u	v
$N = 2$	1,149	-0,049	1,171	-0,014	1,170	0,006	1,147	0,044
$N = 4$	1,150	-0,056	1,164	-0,014	1,162	0,006	1,149	0,051
$N = 6$	1,149	-0,055	1,167	-0,014	1,165	0,006	1,148	0,050
$N = 8$	1,149	-0,055	1,165	-0,014	1,164	0,006	1,148	0,050
$N = 10$	1,149	-0,055	1,166	-0,014	1,164	0,006	1,148	0,050
$N = 12$	1,149	-0,055	1,166	-0,014	1,164	0,006	1,148	0,050
(b)	$x = 1,75$		$x = 2$		$x = 6$		$x = 6,25$	
	u	v	u	v	u	v	u	v
$N = 2$	1,159	-0,130	1,226	-0,029	1,222	0,012	1,151	0,118
$N = 4$	1,171	-0,139	1,196	-0,028	1,192	0,012	1,164	0,126
$N = 6$	1,166	-0,138	1,205	-0,028	1,201	0,012	1,160	0,126
$N = 8$	1,168	-0,139	1,204	-0,028	1,199	0,012	1,161	0,126
$N = 10$	1,167	-0,139	1,203	-0,028	1,198	0,012	1,161	0,126
$N = 12$	1,168	-0,139	1,204	-0,028	1,199	0,012	1,161	0,126

(c)	$x = 1,75$		$x = 2$		$x = 6$		$x = 6,25$	
	u	v	u	v	u	v	u	v
$N = 2$	1,121	-0,243	1,236	-0,031	1,229	0,014	1,104	0,220
$N = 4$	1,151	-0,252	1,197	-0,034	1,190	0,014	1,134	0,229
$N = 6$	1,147	-0,250	1,190	-0,033	1,183	0,014	1,131	0,227
$N = 8$	1,147	-0,251	1,197	-0,033	1,190	0,014	1,131	0,228
$N = 10$	1,147	-0,251	1,197	-0,033	1,190	0,014	1,131	0,227
$N = 12$	1,147	-0,251	1,195	-0,033	1,188	0,014	1,131	0,227

4.2.2.2. Resultados para o campo vetorial de velocidades e o coeficiente de atrito

A Figura 4-8 mostra as linhas de corrente obtidas para as três amplitudes adimensionais analisadas quando o número de Reynolds é igual a 5. A partir destes gráficos, é possível verificar que as linhas de corrente são qualitativamente similares ao se comparar quaisquer duas das três amplitudes contempladas. O único efeito aparente da corrugação é a constrição e expansão periódica do escoamento, sendo que as linhas de corrente apresentam uma oscilação em fase com aquela das paredes. A amplitude dessas linhas de corrente se dissipa à medida que se aproxima da linha central do canal, o que era esperado pela simetria do problema.

Nas zonas de constrição das linhas de corrente da Figura 4-8, à medida que a amplitude adimensional aumenta, as linhas de corrente se tornam mais próximas. Este comportamento indica um aumento da magnitude da componente longitudinal de velocidade, o que condiz com o princípio de conservação da massa para um escoamento incompressível em regime permanente. Ademais, as inclinações maiores das linhas de corrente em relação a horizontal induzidas pela maior amplitude da corrugação estão relacionadas a um aumento da magnitude da componente transversal do vetor velocidade nas regiões antes e após cada constrição.

Na Figura 4-9 são apresentados os perfis da componente longitudinal do vetor velocidade ao longo da direção transversal (y) nas coordenadas horizontais ilustradas na Figura 4-8 por linhas roxas verticais. Resultados obtidos tanto com o método de transformação integral desenvolvido ao longo desta seção, quanto com o método os elementos finitos obtidos com o *software* comercial *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA) são mostrados para um número de Reynolds igual a 5. Para todas as

situações contempladas, a concordância entre os resultados obtidos com elementos finitos e aqueles provenientes da transformação integral é perfeita na escala gráfica mostrada. Este fato contribui para o esforço de co-validação das metodologias empregadas.

Os perfis da componente longitudinal do vetor velocidade mostrados na Figura 4-9a,d são bastante semelhantes entre si. O mesmo acontece entre a Figura 4-9b e a Figura 4-9c. Tendo em vista o posicionamento das seções transversais correspondentes em etapas semelhantes no que tange a constrição e a expansão do escoamento, este comportamento é um reflexo da aparente simetria das linhas de corrente em relação a uma linha vertical que passa pela coordenada $x = 4$ na Figura 4-8.

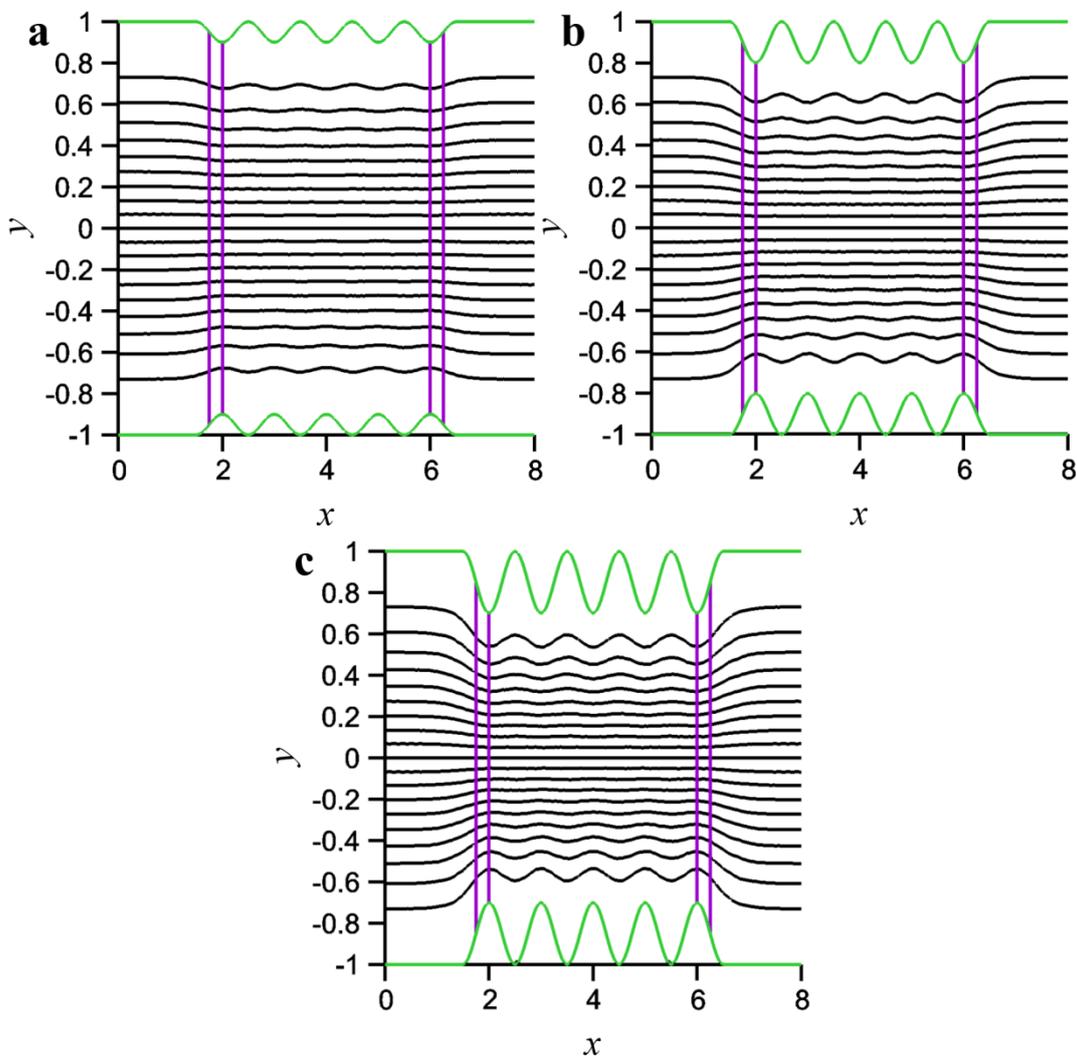


Figura 4-8. Linhas de corrente para canais de placas corrugadas para um número de Reynolds igual a 5. Três amplitudes adimensionais diferentes são representadas, sendo elas: (a) $\alpha = 0,1$; (b) $\alpha = 0,2$; (c) $\alpha = 0,3$. Curvas verdes representam as paredes do canal de placas corrugadas. Linhas verticais roxas indicam as posições $x = 1,75; 2; 6; 6,25$.

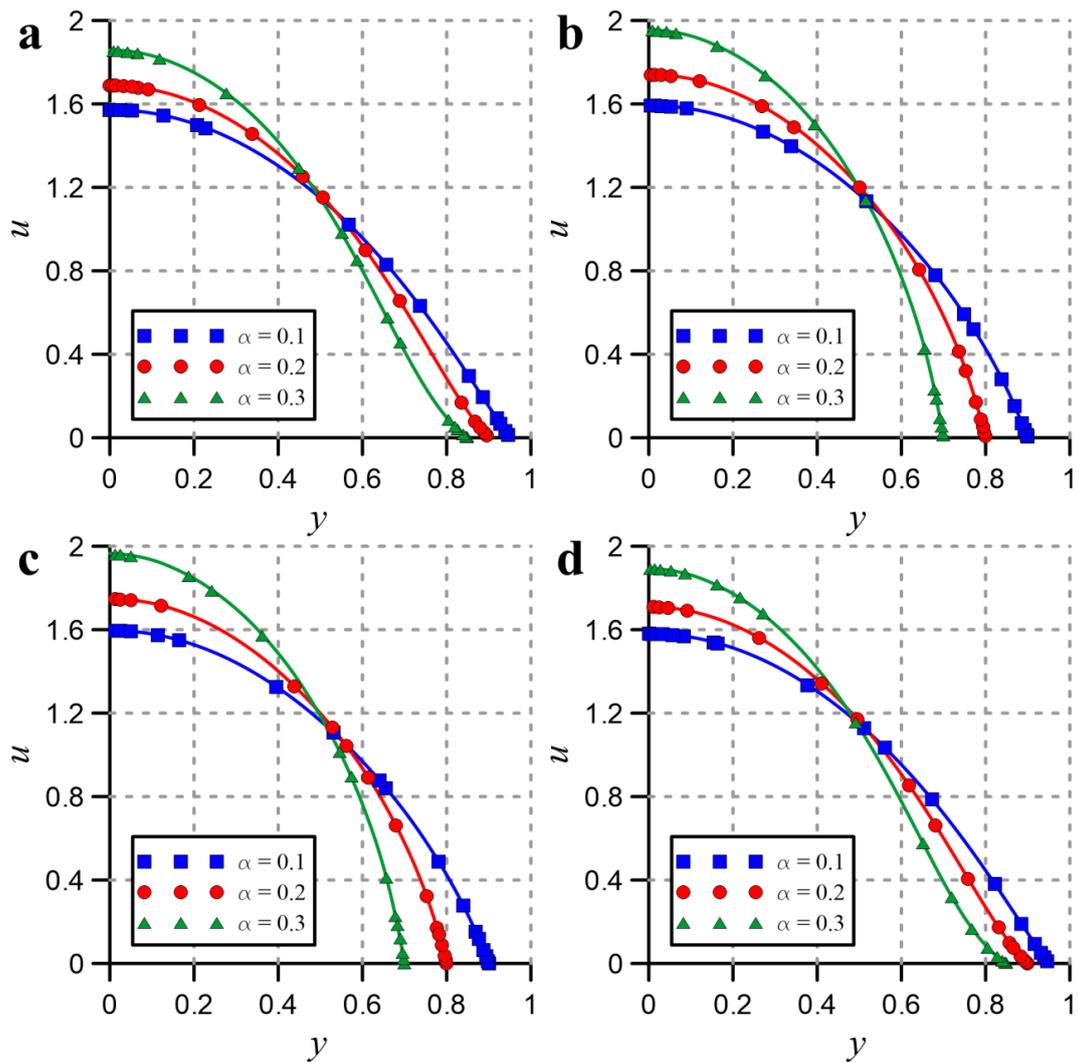


Figura 4-9. Comparação dos perfis da componente longitudinal do vetor velocidade na direção y para o escoamento entre placas corrugadas com três amplitudes dimensionais distintas e um número de Reynolds igual a 5. Quatro posições longitudinais são selecionadas, sendo elas: (a) $x = 1,75$; (b) $x = 2$; (c) $x = 6$; (d) $x = 6,25$. Valores obtidos com o procedimento de transformação integral são apresentados com linhas sólidas, enquanto os símbolos representam valores obtidos com o *COMSOL*.

Ainda da Figura 4-9, os efeitos do aumento da amplitude adimensional da corrugação do canal podem ser analisados. Para $\alpha = 0,1$, o desvio em relação ao perfil parabólico típico de um escoamento completamente desenvolvido ainda é pequeno, tanto do ponto de vista qualitativo quanto do quantitativo, com velocidades na linha central próximas do 1,5 do escoamento de Poiseuille em um canal de placas paralelas. Para as amplitudes maiores, a Figura 4-9a,d mostra que, ao ser confrontado com uma contração provocada pela corrugação (ver linhas verticais roxas na Figura 4-8), os gradientes de velocidade próximos a parede diminuem em comparação com o esperado de um perfil parabólico. Este comportamento é típico de um escoamento sofrendo a

influência de um gradiente adverso de pressão, que, caso seja forte o suficiente, pode induzir a separação da camada limite. No entanto, a partir do início da expansão, a Figura 4-9b,c mostra uma recomposição do gradiente da componente longitudinal do vetor velocidade próximo à parede, o que indica a retomada de um gradiente favorável de pressão em algum ponto intermediário entre os analisados.

A Figura 4-10a-c mostra a variação da componente longitudinal do vetor velocidade ao longo da linha central do canal de placas corrugadas ($y = 0$) para três diferentes números de Reynolds. Novamente, na comparação entre os resultados obtidos com a análise de elementos finitos e aqueles advindos da metodologia de transformação integral, uma concordância perfeita, na escala gráfica, pode ser observada. O número de Reynolds tem pouca influência sobre os resultados obtidos para a componente longitudinal do vetor velocidade adimensional ao longo da linha central, o que indica a possibilidade de extensão das observações anteriores para os números de Reynolds diferentes de 5. Ademais, as linhas verticais na cor roxa em $x = 2$ e $x = 6$ mostram que os picos de velocidade são ligeiramente defasados em relação à seção mais estreita do canal. A velocidade também demora a diminuir durante cada expansão, mantendo o patamar da componente longitudinal do vetor velocidade alto ao longo de todo canal. Como esperado, o aumento da amplitude adimensional torna os valores da velocidade maiores ao longo da zona corrugada. A quasi-simetria em relação à seção transversal $x = 4$ também está presente, o que está de acordo com observações feitas anteriormente.

Na Figura 4-10d-f é mostrada a variação do produto do coeficiente de atrito pelo número de Reynolds com a coordenada longitudinal para três números de Reynolds diferentes. Bem como fora observado no caso da componente longitudinal do vetor velocidade ao longo da linha central do canal, pouca diferença se faz presente entre os resultados para diferentes números de Reynolds. Dessa forma, é possível inferir que o coeficiente de atrito, para a situação aqui estudada, é inversamente proporcional ao número de Reynolds. Ao longo do estreitamento do canal e do gradiente adverso de pressão associado, o fator de atrito cai, até que subitamente cresce até seu valor máximo nas seções transversais mais estreitas. O efeito do aumento da amplitude adimensional é o de exacerbar estas variações no fator de atrito. De fato, o fator de atrito se aproxima de zero para uma amplitude adimensional igual a 0,3. Este fato implica que um aumento ainda maior da amplitude pode induzir a separação da camada limite após o estreitamento do canal, e gerar vórtices em cada uma das seções transversais mais largas, conforme já observado em geometrias semelhantes (SILVA et al. 2011).

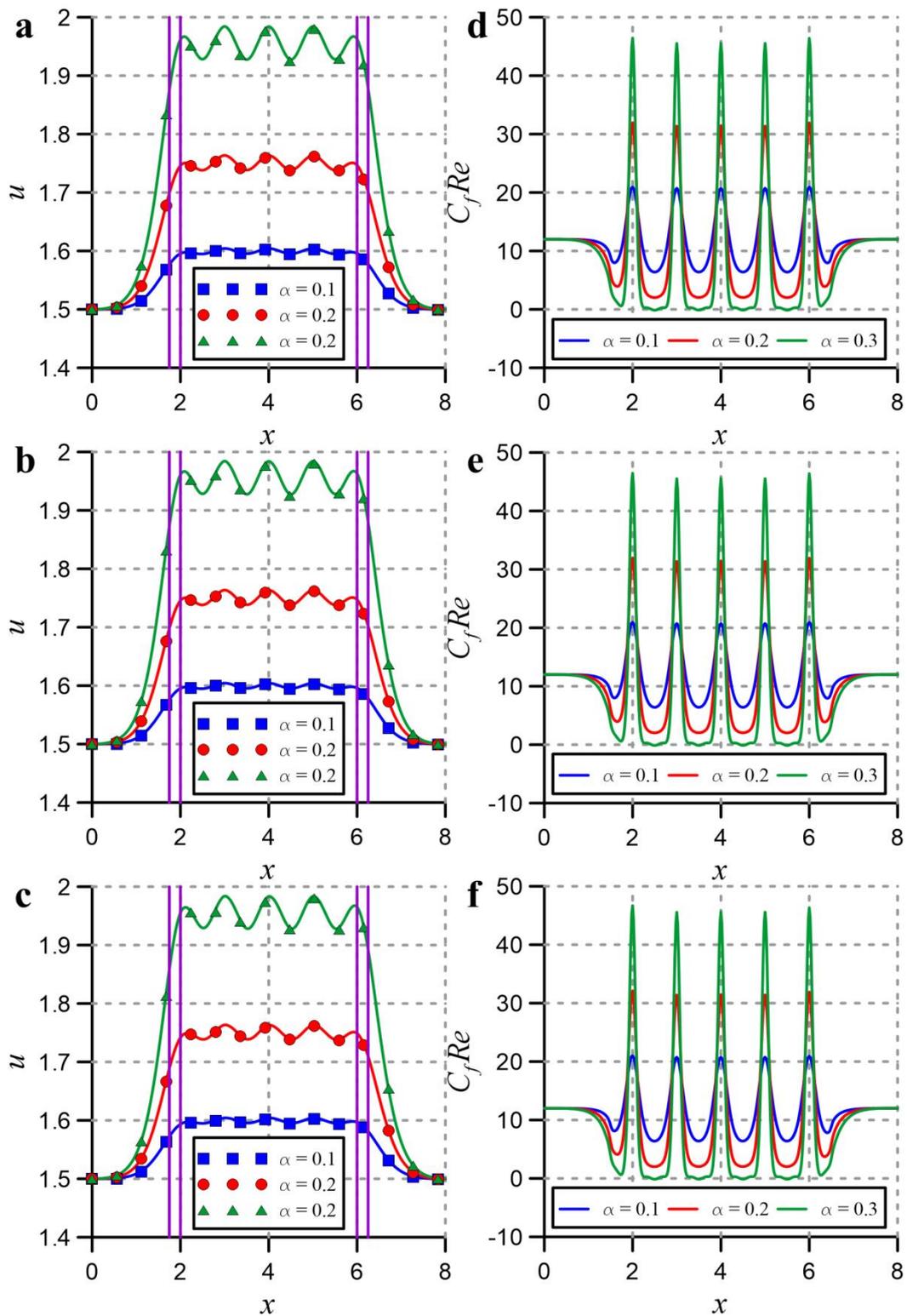


Figura 4-10. Variação da componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal ($y = 0$) e do coeficiente de atrito com a direção horizontal x para três amplitudes dimensionais e números de Reynolds diferentes. Componente longitudinal do vetor velocidade na linha central do canal: (a) $Re = 0,5$; (b) $Re = 1$; (c) $Re = 5$. Coeficiente de atrito: (d) $Re = 0,5$; (e) $Re = 1$; (f) $Re = 5$. Linhas verticais roxas indicam as seções que serão analisadas mais a fundo, sendo posicionadas em $x = 1,75; 2; 6; 6,25$. Valores obtidos com o procedimento de transformação integral são apresentados com linhas sólidas, enquanto os símbolos representam valores obtidos com o *COMSOL*.

Capítulo 5 - Bateria de Fluxo sem Membrana

Neste capítulo a opção de utilizar a limitação difusiva da mistura de duas soluções contendo espécies eletroquímicas diferentes escoando laminarmente lado a lado para prescindir de uma membrana seletiva de íons em baterias de fluxo redox de pequena escala é explorada. Três geometrias em configuração *flow-by*, tanto com eletrodos sólidos quanto com eletrodos porosos, são analisadas do ponto de vista do transporte de massa.

5.1. Transporte de Massa em micro-RFBs com Eletrodos Sólidos em Configuração *Flow-by*

Esta seção se dedicará a análise do transporte de massa na configuração mais simples possível para RFBs microfluídicas sem membrana. Trata-se de eletrodos sólidos dispostos paralelamente em configuração conhecida como *flow-by*. Por sua simplicidade, relações analíticas podem ser derivadas para exprimir o transporte de espécies eletroquímicas. Esta possibilidade oferece grande quantidade de informações físicas sobre o papel de cada uma das variáveis de projeto que não poderiam ser obtidas de outra maneira, seja experimental ou teórica.

5.1.1. Modelagem do escoamento e do transporte de espécies

A Figura 5-1 ilustra a situação física que se deseja estudar. Nela, um escoamento completamente desenvolvido atinge uma seção na qual uma fina camada de catalisadores fixada nas paredes dá início às reações eletroquímicas, o que é devidamente indicado na ilustração. As setas na cor vermelha e azul indicam as zonas em que a solução com uma determinada espécie eletroquímica e outra solução aquosa com esta mesma espécie ausente são injetadas, respectivamente. Um sistema de coordenadas Cartesiano é convenientemente posicionado para facilitar o entendimento do modelo a ser explicitado mais adiante. A cor vermelha representa a região na qual há presença significativa do eletrólito sob análise, enquanto a azul indica a ausência do mesmo. A área delimitada pelas linhas pontilhadas brancas representa a zona de

mistura, ou seja, aquela afetada pela difusão molecular do eletrólito, sendo importante na análise da ocorrência do fenômeno de mistura de potenciais.

O escoamento é modelado pelas equações de Navier-Stokes para escoamentos laminares em regime permanente, como segue:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (5.1.a)$$

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \frac{4}{Re} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (5.1.b)$$

em que \mathbf{u} é o vetor velocidade adimensional, ∇ é o operador nabla adimensional, p é o campo de pressão adimensional, e Re é o número de Reynolds.

As variáveis adimensionais utilizadas na Eq. (5.1.a,b), são definidas como:

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{u}^*}{u_0}; \nabla = h \nabla^*; p = \frac{p^*}{\rho_0 u_0^2}; Re = \frac{4 \rho_0 u_0 h}{\mu_0} \quad (5.2.a-d)$$

sendo \mathbf{u}^* o vetor velocidade, u_0 a componente longitudinal da velocidade na entrada, ∇^* o operador nabla, p^* o campo de pressão, h a metade da distância entre os eletrodos (ver Figura 5-1), ρ_0 a massa específica do fluido, e μ_0 a viscosidade dinâmica do fluido.

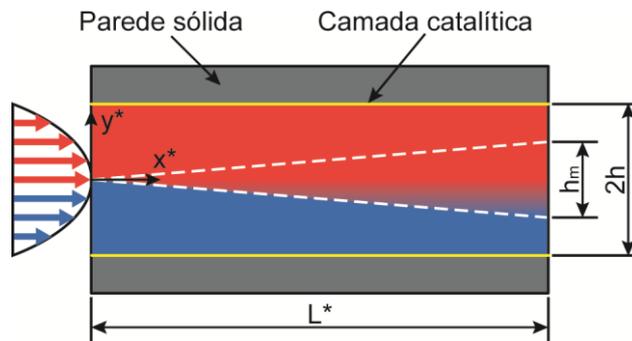


Figura 5-1. Representação esquemática do escoamento e do problema de transporte de massa em uma bateria de fluxo redox de eletrodos sólidos em configuração *flow-by*. Zona de mistura indicada por linhas pontilhadas na cor branca.

Assumindo escoamento completamente desenvolvido, usando as coordenadas Cartesianas definidas na Figura 5-1 e empregando condições de não-deslizamento nas paredes, as Eqs. (5.1.a,b) se reduzem a,

$$\frac{4}{Re} \frac{d^2u}{dy^2} - \frac{dp}{dx} = 0 \quad (5.3.a)$$

$$u(-1) = u(1) = 0 \quad (5.3.b,c)$$

$$v(x, y) = 0 \quad (5.3.d)$$

em que x é a coordenada espacial na direção horizontal (Figura 5-1), y é a coordenada espacial na direção vertical (Figura 5-1), u é a componente horizontal (direção x) e v é a componente vertical (direção y) do vetor velocidade \mathbf{u} .

A solução das Eqs. (5.3.a-c) em conjunto com o princípio de conservação da massa leva a um perfil de velocidades parabólico, condizente com o escoamento de Hagen-Poiseuille para canais de placas paralelas (POISEUILLE, 1844; AGRAWAL, 1960; WHITE, 2006), como mostrado abaixo:

$$u(y) = \frac{3}{2}(1 - y^2) \quad (5.4)$$

Avançando, com a mesma situação física ilustrada na Figura 5-1, para a análise do transporte de massa por convecção-difusão de uma espécie diluída com reações químicas restritas a uma fina camada catalítica adjacente às paredes, o modelo considerado apropriado, em sua forma adimensional, é apresentado abaixo:

$$\mathbf{u} \cdot \nabla c = \frac{4}{Pe} \nabla^2 c \quad (5.5)$$

em que c é a concentração molar adimensional e Pe é o número de Péclet.

Por sua vez, as variáveis utilizadas na Eq. (5.5) são definidas como:

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{u}^*}{u_0}; \nabla = h \nabla^*; c = \frac{c^*}{c_0}; Pe = ReSc = \frac{4u_0h}{D_0} \quad (5.6.a-d)$$

sendo c_0 a concentração molar uniforme de eletrólito imposta na região indicada por setas vermelhas na Figura 5-1, c^* a concentração molar dimensional, D_0 a difusividade do eletrólito no fluido livre, e Sc o número de Schmidt ($\mu_0/(\rho_0 D_0)$).

Assumindo escoamento hidrodinamicamente desenvolvido e utilizando o sistema de coordenadas Cartesiano definido na Figura 5-1, a Eq. (5.5) se reduz à seguinte equação diferencial parcial:

$$u(y) \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{4}{Pe} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (5.7)$$

Para terminar o processo de modelagem, é necessário estabelecer condições de contorno apropriadas para a situação física até aqui descrita. Com o fim último de analisar a bateria de fluxo redox quanto à eficácia do transporte de massa, a condição de densidade de corrente limite é selecionada. Tal condição se manifesta, conforme já fora discutido, quando a escala de tempo das reações eletroquímicas é muito menor do que o tempo necessário para fornecimento de espécies para a camada catalítica ilustrada na Figura 5-1. Dessa forma, e com o intuito de analisar apenas a meia-célula mais crítica do ponto de vista do transporte de massa, é atribuída concentração molar nula na camada catalítica da parede superior da Figura 5-1. Na camada catalítica oposta, é assumido que nenhuma reação eletroquímica ocorre e uma condição de fluxo difusivo nulo é ali imposta. Na entrada, as setas em vermelho indicam o fornecimento de uma solução de eletrólitos com concentração molar adimensional unitária e uniforme, enquanto as setas azuis uma concentração molar adimensional nula.

Por fim, sabendo que os números de Schmidt de espécies eletroquímicas tendem a ser bem maiores que 100 (KRISHNAMURTHY et al., 2011; BRAFF et al., 2013a; 2013b), é razoável pensar que números de Péclet maiores do que 100 sejam alcançados, mesmo para dispositivos microfluídicos como os que estão em questão. Dessa forma, a difusão axial perde importância (SINGH, 1958; AGRAWAL, 1960), dando origem a um problema de Graetz clássico, que, em conjunto com as condições de contorno descritas no parágrafo anterior, resulta em:

$$\begin{aligned} u(y) \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{4}{Pe} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \\ c(0, y) &= c_{in}(y) \\ \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=-1} &= 0; c(x, 1) = 0 \end{aligned} \quad (5.8.a-d)$$

em que $c_m(y)$ é dado por,

$$c_m(y) = \begin{cases} 1, & 0 \leq y \leq 1 \\ 0, & -1 \leq y < 0 \end{cases} \quad (5.8.e)$$

5.1.2. Método da similaridade e solução de Lévêque

O modelo diferencial parcial da Eq. (5.8.a-d) se enquadra entre os problemas de Classe I de acordo com MIKHAILOV & OZISIK (1994). Portanto, uma solução analítica usando uma expansão em autofunções hipergeométricas confluentes de Kummer é possível (MIKHAILOV & COTTA, 2005). Contudo, existe a possibilidade de simplificar ainda mais o modelo diferencial parcial para o transporte de massa aqui sendo analisado e, conseqüentemente, facilitar sua solução. No contexto de transferência de calor por convecção forçada, números de Prandtl altos implicam que toda a variação relevante no campo de temperaturas está confinada a uma região próxima a parede, na qual a componente longitudinal de velocidade varia linearmente com a distância da parede (LÉVÊQUE, 1928; SCHLICHTING, 1979). Fazendo a analogia entre os números de Schmidt e de Prandtl, é possível desenvolver uma análise assintótica semelhante para a região imediatamente abaixo da camada catalítica superior indicada na Figura 5-1.

Seja $y^+ = 1 - y$, na região imediatamente abaixo da camada catalítica em $y = 1$, a componente longitudinal da velocidade é dada por:

$$u(y^+) = \frac{3}{2} \left[1 - (1 - y^+)^2 \right] \cong u(0) + \left(\frac{du}{dy^+} \Big|_{y^+=0} \right) y^+ = 3y^+ \quad (5.9)$$

Dessa forma, o modelo diferencial parcial para o transporte de massa, válido na região imediatamente abaixo da camada catalítica superior da Figura 5-1, se torna,

$$\begin{aligned} 3y^+ \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{4}{Pe} \frac{\partial^2 c}{\partial y^{+2}} \\ c(0, y^+) &= 1 \\ c(x, 0) &= 0; c(x, \infty) = 1 \end{aligned} \quad (5.10.a-d)$$

A Eq. (5.10.a-d) admite uma solução por similaridade em termos da seguinte mudança de variável (LÉVÊQUE, 1928; SCHLICHTING, 1979):

$$\eta = \sqrt[3]{\frac{3}{4}} P e^{\frac{1}{3} y^+} x^{-\frac{1}{3}} \quad (5.11)$$

Aplicando a Eq. (5.11) na Eq. (5.10.a-d), a equação diferencial ordinária abaixo é obtida:

$$\begin{aligned} c''(\eta) + \frac{\eta^2}{3} c'(\eta) &= 0 \\ c(\eta=0) &= 0; c(\eta \rightarrow \infty) = 1 \end{aligned} \quad (5.12.a-c)$$

A Eq. (5.12.a-c) admite solução em termos das funções Gamma e Gamma incompleta, que são definidas, nessa ordem, abaixo (ABRAMOWITZ & STEGUN, 1965):

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt \quad (5.13.a)$$

$$\Gamma(a, z) = \int_z^{\infty} t^{a-1} e^{-t} dt \quad (5.13.b)$$

Dessa forma, a solução do modelo diferencial ordinário da Eq. (5.12.a-c) é dada por:

$$c(\eta) = 1 - \frac{\Gamma\left(\frac{1}{3}, \frac{\eta^3}{9}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (5.14)$$

Lançando mão da condição de contorno nula na camada catalítica, compatível com a limitação pelo transporte de massa em RFBs, é possível afirmar que a densidade de corrente obtida a partir da concentração obtida na Eq. (5.14) é a densidade de corrente limite. Notando que a densidade de corrente limite local é diretamente proporcional à quantidade de carga difundida para a camada catalítica, temos que:

$$i_{lim,x}^* = -nFD_0 \left. \frac{\partial c^*}{\partial y^*} \right|_{y^*=h} = -\frac{nFD_0 c_0}{h} \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=1} = \frac{nFD_0 c_0}{h} \left. \frac{\partial c}{\partial y^+} \right|_{y^+=0} \quad (5.15)$$

em que n é o número de elétrons envolvidos nas reações eletroquímicas, F é a constante de Faraday (96485 C/mol), e $i_{lim,x}^*$ é a densidade de corrente limite local.

Fazendo uso da mudança de variável definida na Eq. (5.11) e do resultado obtido na Eq. (5.14), a densidade de corrente limite local é dada por:

$$i_{lim,x}^* = \frac{nFD_0 c_0}{h} \sqrt[3]{\frac{3}{4}} Pe^{\frac{1}{3}} x^{-\frac{1}{3}} \left. \frac{\partial c}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \frac{nFD_0 c_0}{h\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{9}{4}} Pe^{\frac{1}{3}} x^{-\frac{1}{3}} \quad (5.16)$$

Adimensionalizando a densidade de corrente como segue,

$$i_{lim,x} = \frac{i_{lim,x}^*}{nFD_0 c_0 / h} \quad (5.17)$$

sendo $i_{lim,x}$ a densidade de corrente limite local adimensional, temos que:

$$i_{lim,x} = \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)^{-1} \sqrt[3]{\frac{9}{4}} Pe^{\frac{1}{3}} x^{-\frac{1}{3}} \cong 0,489 Pe^{\frac{1}{3}} x^{-\frac{1}{3}} \quad (5.18)$$

Tomando a média da Eq. (5.18), chega-se, finalmente, à expressão para a densidade de corrente limite para baterias de fluxo redox com eletrodos sólidos mostrada abaixo:

$$i_{lim} = \frac{1}{x_o} \int_0^{x_o} i_{lim,x} dx = \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)^{-1} \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{5}{3}} Pe^{\frac{1}{3}} x_o^{-\frac{1}{3}} \cong 0,734 Pe^{\frac{1}{3}} x_o^{-\frac{1}{3}} \quad (5.19)$$

em que x_o é a razão entre o comprimento do canal L^* e h (ver Figura 5-1) e i_{lim} é a densidade de corrente limite média adimensional.

Outra grandeza de interesse é aquela que mede a conversão de reagentes a cada passagem pela bateria de fluxo redox. De particular importância para aplicações que necessitam de grande densidade de energia armazenada, e.g. dispositivos móveis, uma

alta conversão de reagentes permite um elevado aproveitamento da energia contida nas soluções de espécies eletroquímicas (WEBER et al., 2011). Tal métrica é definida como a razão entre a carga total consumida na camada catalítica e a carga total disponível na entrada do canal. Matematicamente,

$$RU = \frac{L i_{lim}^{*}}{\int_{-h}^h n F u^*(y^*) c^*(0, y^*) dy^*} = 4 \frac{x_o}{Pe} \frac{i_{lim}}{\int_{-1}^1 u(y) c_{in}(y) dy} \quad (5.20)$$

sendo RU a conversão do reagente a cada passagem pela bateria de fluxo.

Empregando as expressões para os perfis de velocidade e de concentração molar adimensional na entrada do canal em conjunto com a Eq. (5.19), a conversão de reagentes torna-se,

$$RU = 4 \frac{x_o}{Pe} i_{lim} = 2,935 Pe^{-\frac{2}{3}} x_o^{\frac{2}{3}} \quad (5.21)$$

O principal fator limitante em baterias de fluxo redox sem membrana é a extensão da zona afetada pela difusão de eletrólitos em direção à camada catalítica do lado oposto àquele em que foram injetados. Este fenômeno pode gerar o problema de mistura de potenciais e diminuir severamente o desempenho destes dispositivos. Para avaliar este problema, uma análise assintótica, tal qual a feita para a densidade de corrente limite, é possível. Na região próxima do centro do canal ($y=0$), o perfil parabólico de escoamento da Eq. (5.4) pode ser aproximado como segue:

$$u(y) = \frac{3}{2}(1-y^2) \cong \frac{3}{2}, \text{ quando } |y| \rightarrow 0 \quad (5.22)$$

Para a região próxima à linha de centro do canal, o modelo diferencial parcial da Eq. (5.8.a-d) pode, então, ser simplificado, resultando em:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial x} &= \frac{8}{3Pe} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \\ c(0, y) &= c_{in}(y) \\ c(x, -\infty) &= 0; c(x, +\infty) = 1 \end{aligned} \quad (5.23.a-d)$$

Desta vez, a mudança de variáveis proposta abaixo é a mais adequada para a solução do problema usando o método da similaridade (SCHLICHTING, 1979):

$$\eta = \sqrt{\frac{3}{8}} Pe^{\frac{1}{2}} yx^{-\frac{1}{2}} \quad (5.24)$$

Aplicando a Eq. (5.24) na Eq. (5.23.a-d), o modelo diferencial ordinário resultante é,

$$\begin{aligned} c''(\eta) + \frac{\eta}{2} c'(\eta) &= 0 \\ c(\eta \rightarrow -\infty) &= 0; c(\eta \rightarrow +\infty) = 1 \end{aligned} \quad (5.25.a-c)$$

A solução do modelo diferencial ordinário da Eq. (5.25.a-c) em termos da função erro (ABRAMOWITZ & STEGUN, 1965) é dada por:

$$c(\eta) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\eta}{2} \right) \right] \quad (5.26)$$

Adotando as isolinhas nas quais a concentração molar adimensional é igual a 0,01 e 0,99 como critério para a delimitação da zona afetada pela difusão e usando a Eq. (5.24), temos que, no fim do canal,

$$\Delta_m = 5,372 Pe^{-\frac{1}{2}} x_o^{\frac{1}{2}} \quad (5.27)$$

em que Δ_m é a razão entre a altura da zona de mistura (h_m na Figura 5-1) e a altura total do canal ($2h$ na Figura 5-1).

5.1.3. Discussão

Os resultados para a densidade de corrente limite – Eq. (5.19) – e para a conversão de reagente – Eq. (5.21) – estão de acordo com observações feitas na literatura sobre as relações que estas quantias guardam com o número de Péclet e a razão de aspecto do canal de placas paralelas (BAZYLAK et al., 2005; CHOBAN et al.,

2005; COHEN et al., 2005a). De fato, as escalas envolvidas na dependência da densidade de corrente limite e da conversão dos reagentes aqui obtidas são idênticas às de uma análise anterior (BRAFF et al., 2013b), bem como condizentes, no caso da densidade de corrente, com os resultados experimentais obtidos para RFBs com membrana (ver seção 3.3.2). Este último fato indica uma semelhança intrínseca do transporte de massa para as superfícies reativas entre os dois conceitos para baterias de fluxo, quando a difusão das espécies eletroquímicas é o modo dominante de transporte.

Em relação à zona de mistura no centro do canal, a escala $\sim Pe^{-1/2}$ mostrada na Eq. (5.27) está de acordo com o que foi reportado por ISMAGILOV et al. (2000). Neste mesmo trabalho, uma escala com $\sim Pe^{-1/3}$ e um formato de ampulheta da zona afetada pela difusão foram observados experimentalmente no centro do canal quando efeitos tridimensionais são levados em consideração. Contudo, ao se considerar uma bateria de largura consideravelmente maior do que a altura do canal, como nos casos aqui em questão, estes efeitos concentrados nas bordas da direção paralela àquela da largura tendem a ser contidos.

As expressões obtidas ao longo desta seção revelam o aspecto mais desfavorável do uso de escoamentos co-laminares em detrimento do uso de uma barreira física para a separação entre as duas soluções contendo espécies eletroquímicas diferentes. Os problemas intrínsecos que derivam desta escolha de projeto ficam mais claros ao se eliminar a razão x_o/Pe das Eqs. (5.19) e (5.21), colocando a densidade de corrente limite e a conversão de reagentes em função de Δ_m , como abaixo:

$$i_{lim} = 2,250\Delta_m^{\frac{2}{3}} \quad (5.28)$$

$$RU = 0,312\Delta_m^{\frac{4}{3}} \quad (5.29)$$

As Eqs. (5.28) e (5.29) explicitam a dicotomia entre a densidade de corrente limite e a conversão de reagentes. Em outras palavras, estratégias para reduzir a zona afetada pela difusão no centro do canal afetam positivamente a densidade de corrente, enquanto tem um efeito negativo sobre a conversão dos reagentes. Ademais, a partir da Eq. (5.29) é possível inferir que há um limite máximo de 31,2% para a conversão de reagentes na RFB em configuração *flow-by* com eletrodos sólidos, uma vez que, para

evitar o fenômeno de mistura de potenciais, a altura da zona afetada pela difusão deve necessariamente ser menor do que a altura total do canal.

O fato de a densidade de corrente limite dimensional se relacionar com a sua contraparte adimensional com uma constante inversamente proporcional à altura do canal, como mostra a Eq. (5.17), torna a estratégia de redução da escala de RFBs capaz de compensar os problemas relacionados à inerente relação de perde e ganha entre a densidade de corrente e a conversão de reagentes. Dessa forma, ao mirar-se na máxima conversão de reagentes permitida pela necessária separação entre as soluções de eletrólitos, é possível elevar a densidade de corrente dimensional ainda que a corrente adimensional diminua. Adicionam-se ainda os ganhos em termos de diminuição da resistência ôhmica ao longo das soluções de espécies eletroquímicas e de cinética das reações mais favorável com o aumento da razão área-volume.

5.2. Transporte de Massa em micro-RFBs com Eletrodos Porosos em Configuração *Flow-by*

Esta seção será dedicada ao estudo de micro-RFBs com eletrodos porosos dispostos em configuração *flow-by*. O uso de eletrodos porosos tem por objetivo aumentar a razão área-volume, ampliando a superfície reativa exposta às espécies eletroquímicas e, portanto, aumentando as taxas de reação e densidade de corrente limite em comparação com o uso de eletrodos sólidos analisado na seção 5.1.

5.2.1. Formulação e Metodologia de Solução

5.2.1.1. Modelo de transporte de espécies

A Figura 5-2 ilustra a situação física envolvendo o desenvolvimento do transporte de massa de uma espécie diluída ao longo de um canal de placas paralelas parcialmente ocupado por meio poroso. Um sistema de coordenadas Cartesiano é posicionado convenientemente na linha central do canal. A cor vermelha representa a zona com concentração significativa de um eletrólito, em contraste com a azul, na qual a presença do eletrólito se torna desprezível. A região delimitada pela linha pontilhada em branco se desenvolvendo a partir do sistema de coordenadas Cartesiano corresponde à zona afetada pela difusão do eletrólito para o lado oposto ao qual fora designado. Sua

espessura na saída do canal (h_m) é de particular importância e é indicada na Figura 5-2. Na entrada, novamente a diferenciação de cores é aplicada nas setas na entrada para distinguir o escoamento rico em eletrólitos (em vermelho) daquele com concentração nula (em azul). A uniformidade das setas é condizente com a condição de entrada do vetor velocidade, já detalhada na seção 4.1.1.1. A presença de paredes impermeáveis e a localização do meio poroso disposto simetricamente na direção transversal também são destacadas.

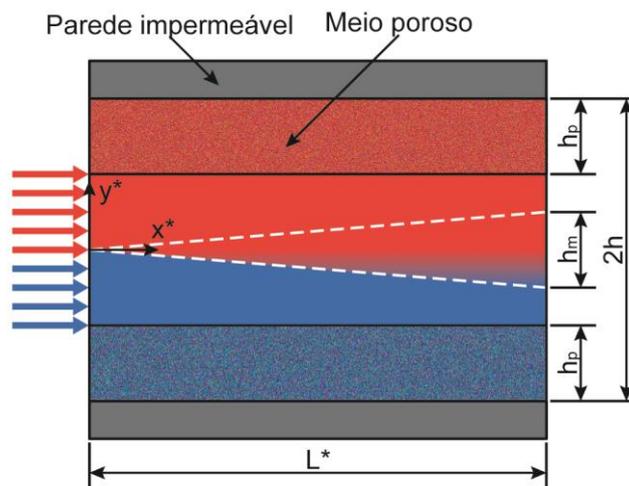


Figura 5-2. Representação esquemática do problema de transporte de massa em uma micro-RFB com canal de placas paralelas parcialmente ocupado por meio poroso (LISBOA & COTTA, 2018b). Zona de mistura indicada por linhas pontilhadas na cor branca.

O modelo escolhido para representar a situação física descrita no parágrafo anterior é o de convecção-difusão bidimensional de espécies diluídas com difusividades constantes. Um termo fonte é incluído para representar as reações eletroquímicas no interior do eletrodo poroso. Duas situações foram aqui consideradas. A primeira é que o escoamento está completamente desenvolvido, e apenas o desenvolvimento das camadas limite de concentração ocorre. Em um segundo momento, o desenvolvimento simultâneo é explorado com o campo vetorial de velocidades sendo determinado pela metodologia proposta na seção 4.1. Para evitar as complicações envolvidas na solução de modelos diferenciais parciais diferentes em cada domínio e acoplados por suas fronteiras comuns por condições de contorno de continuidade, a formulação em domínio único também é empregada aqui. Considerando a diferença entre a difusividade de uma espécie em um escoamento livre e aquela em um meio poroso (BRUGGEMAN, 1935), uma difusividade variável espacialmente é imposta.

Em relação às condições de contorno, na entrada, um perfil de concentração dependente da coordenada transversal é imposto. Nas zonas indicadas como parede no topo e na parte inferior da Figura 5-2, condições de contorno de parede impermeável são aplicadas. Considerando a invariância do perfil de concentração quando este atinge o desenvolvimento completo em um canal, uma condição de contorno de gradiente longitudinal nulo é proposta em uma posição longitudinal tendendo ao infinito.

O modelo descrito toma, então, a seguinte forma para o sistema de coordenadas Cartesiano da Figura 5-2:

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{4}{Pe} \left\{ D(y) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y} \left[D(y) \frac{\partial c}{\partial y} \right] \right\} + S(x, y) \quad (5.30.a)$$

com condição de entrada dada por:

$$c(0, y) = c_{in}(y) \quad (5.30.b)$$

e demais condições de contorno dadas por:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \infty} &= 0 \\ \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=-1} &= 0; \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=1} = 0 \end{aligned} \quad (5.30.c-e)$$

em que u é a componente longitudinal do vetor velocidade adimensional, v é a componente transversal do vetor velocidade adimensional, c é a concentração molar adimensional, D é a difusividade adimensional, Pe é o número de Péclet e S é o termo fonte das reações eletroquímicas.

As grandezas adimensionais podem ser obtidas a partir de suas respectivas variáveis dimensionais da seguinte forma:

$$\begin{aligned} x &= \frac{x^*}{h}; y = \frac{y^*}{h} \\ u &= \frac{u^*}{u_0}; v = \frac{v^*}{u_0}; c = \frac{c^*}{c_0} \\ D &= \frac{D^*}{D_0}; Pe = ReSc = \frac{4u_0 h}{D_0} \end{aligned} \quad (5.31.a-g)$$

em que u_0 é a velocidade longitudinal uniforme imposta na entrada, c_0 é a concentração molar uniforme de eletrólito imposta na região indicada por setas vermelhas na Figura

5-2, c^* é a concentração molar dimensional, D_0 é a difusividade do eletrólito no fluido livre, D^* é a difusividade dimensional e Sc é o número de Schmidt ($\mu_0/(\rho_0 D_0)$).

Seguindo a lógica da formulação em domínio único e aplicando o modelo de difusividade de Bruggeman (BRUGGEMAN, 1935), e também definindo o perfil de concentração na entrada,

$$D(y) = \begin{cases} 1, & -1 + w_p \leq y \leq 1 - w_p \\ \varepsilon^{1.5}, & y < -1 + w_p \text{ ou } y > 1 - w_p \end{cases} \quad (5.32.a,b)$$

$$c_{in}(y) = \begin{cases} 1, & 0 \leq y \leq 1 - w_p \\ 0, & y < 0 \text{ ou } y > 1 - w_p \end{cases}$$

sendo ε a porosidade do meio poroso e w_p a razão entre a espessura do meio poroso (h_p na Figura 5-2) e a metade da altura do canal (h na Figura 5-2).

Nesta seção o vetor velocidades será definido de duas maneiras diferentes. Para a primeira formulação, em condições de escoamento completamente desenvolvido, o vetor velocidade deve ser igual à expressão para u_f da Eq. (4.7.a), ficando, portanto, como segue:

$$u(x, y) = u_f(y) \quad (5.33.a)$$

$$v(x, y) = 0 \quad (5.33.b)$$

em que $u_f(y)$ deve ser obtido através das Eqs. (4.6.a,b) e (4.7.b).

Para o caso em desenvolvimento simultâneo, a expansão do rotacional da Eq. (4.10) de acordo com o sistema de coordenadas Cartesiano da Figura 5-2 é realizada, resultando em,

$$u(x, y) = u_f(y) + \sum_{i=1}^{\infty} \bar{\phi}_i(x) \frac{d\tilde{\varphi}_i}{dy} \quad (5.34.a)$$

$$v(x, y) = -\sum_{i=1}^{\infty} \frac{d\bar{\phi}_i}{dx} \tilde{\varphi}_i(y) \quad (5.34.b)$$

O termo fonte é construído a partir da suposição de que o consumo de eletrólitos se dá em uma taxa proporcional à diferença entre a concentração média e a

concentração na superfície reativa. Para analisar o desempenho somente em relação ao transporte de massa e dispensar a necessidade da introdução de complicados modelos para a cinética das reações de oxidação e redução, as condições de corrente limite são empregadas aqui. Em outras palavras, assume-se que a escala de tempo das reações eletroquímicas é muito menor do que a escala de tempo de transporte dos eletrólitos até as superfícies reativas, permitindo impor uma concentração nula às regiões ativas do eletrodo poroso (BRAFF et al., 2013a; BRAFF et al., 2013b). Portanto, o termo fonte pode ser escrito como (AL-FETLAWI et al., 2009; SHAH et al., 2008; KRISHNAMURTHY et al., 2011):

$$S(x, y) = -ahk_m \zeta(y)c(x, y) \quad (5.35.a)$$

sendo,

$$\zeta(y) = \begin{cases} 1, & 1 - w_p \leq y \leq 1 \\ 0, & -1 < y < 1 - w_p \end{cases} \quad (5.35.b)$$

onde a é a área específica da superfície ativa do eletrodo poroso, k_m é o coeficiente de transporte de massa adimensional.

Finalmente, o coeficiente de transporte de massa para as fibras ou poros dos eletrodos é determinado da mesma maneira como foi feito por AL-FETLAWI et al. (2009). Supondo que este transporte ocorre majoritariamente por difusão, desprezando os efeitos convectivos sobre as fibras ou poros do eletrodo poroso, o coeficiente de transporte de massa pode ser determinado a partir da expressão abaixo:

$$k_m^* = \frac{D_0}{d_f} \quad (5.36)$$

em que k_m^* é o coeficiente de transporte de massa dimensional e d_f é o diâmetro da fibra ou do poro do eletrodo.

Sabendo que,

$$k_m = \frac{k_m^*}{u_0} \quad (5.37)$$

tem-se que,

$$k_m = \frac{4}{\sigma Pe} \quad (5.38)$$

sendo σ a razão entre o diâmetro da fibra ou do poro do eletrodo d_f e a metade da altura do canal h .

Uma última simplificação é possível ao constatar que o número de Péclet, para as condições a serem testadas nesta seção (ver seção 5.2.1.6), é bastante alto, principalmente pelo fato dos números de Schmidt envolvidos na aplicação de baterias de fluxo serem maiores do que 100. Este fato permite que a difusão na direção longitudinal seja desprezada (SINGH, 1958; AGRAWAL, 1960), eliminando a necessidade de impor uma condição de contorno do perfil de concentração à medida que a coordenada longitudinal tende ao infinito. Portanto, o modelo diferencial parcial pertinente se torna,

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{4}{Pe} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left[D(y) \frac{\partial c}{\partial y} \right] - \frac{ah}{\sigma} \zeta(y) c(x, y) \right\} \quad (5.39.a)$$

com condição de entrada dada por:

$$c(0, y) = c_{in}(y) \quad (5.39.b)$$

e demais condições de contorno dadas por:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=-1} = 0; \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=1} = 0 \quad (5.39.c,d)$$

5.2.1.2. Problema de autovalor

Substituindo as componentes de velocidade do caso do escoamento completamente desenvolvido das Eqs. (5.33.a,b) na Eq. (5.39.a) e aplicando o procedimento do método de separação de variáveis, pode-se chegar ao seguinte problema de Sturm-Liouville (COTTA, 1993; COTTA & MIKHAILOV, 1997; COTTA, 1998; COTTA et al., 2016):

$$\frac{d}{dy} \left[D(y) \frac{d\psi_i}{dy} \right] + \left[\beta_i^2 u_f(y) - \frac{ah}{\sigma} \zeta(y) \right] \psi_i(y) = 0 \quad (5.40.a)$$

com condições de contorno e normalização dadas por,

$$\left. \frac{d\psi_i}{dy} \right|_{y=-1} = 0; \left. \frac{d\psi_i}{dy} \right|_{y=1} = 0 \quad (5.40.b-e)$$

$$\tilde{\psi}_i(y) = \frac{\psi_i(y)}{\sqrt{N_{\psi,i}}}; N_{\psi,i} = \int_{-1}^1 u_f(y) \psi_i(y)^2 dy$$

A solução do problema de autovalor acima carrega a seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_{-1}^1 u_f(y) \tilde{\psi}_i(y) \tilde{\psi}_j(y) dy = \delta_{ij} \quad (5.41)$$

Com o advento da propriedade de ortogonalidade da Eq. (5.41), torna-se possível estabelecer um par transformada-inversa para a concentração, conforme mostrado abaixo:

$$\bar{c}_i(x) = \int_{-1}^1 u_f(y) \tilde{\psi}_i(y) c(x,y) dy \quad (5.42.a)$$

$$c(x,y) = \sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_i(x) \tilde{\psi}_i(y) \quad (5.42.b)$$

A impossibilidade da solução analítica das Eqs. (5.40.a-e) traz a necessidade de uma outra metodologia de solução para o problema de autovalor. De maneira similar ao que foi feito na seção 4.1.1.3, a GITT é utilizada na solução do problema de autovalor proposto aqui. Contudo, antes de dar prosseguimento com a transformação integral da Eq. (5.40.a), é preciso propor um problema de autovalor auxiliar mais simples, cuja solução servirá como base de expansão para a autofunção ψ_i . Tal problema de autovalor auxiliar, o mais simples possível dentro da classe de problemas de Sturm-Liouville, é mostrado abaixo:

$$\frac{d^2 \xi_m}{dy^2} + v_m^2 \xi_m(y) = 0 \quad (5.43.a)$$

com condições de contorno e normalização dadas por:

$$\left. \frac{d\xi_m}{dy} \right|_{y=-1} = 0; \left. \frac{d\xi_m}{dy} \right|_{y=1} = 0 \quad (5.43.b-e)$$

$$\tilde{\xi}_m(y) = \frac{\xi_m(y)}{\sqrt{N_{\xi,m}}}; N_{\xi,m} = \int_{-1}^1 \xi_m(y)^2 dy$$

O problema de autovalor das Eqs. (5.43.a-e) admite uma solução analítica como mostrada abaixo:

$$\tilde{\xi}_m(y) = \begin{cases} 1/\sqrt{2}, & \text{se } m = 1 \\ \cos\left((m-1)\pi \frac{y+1}{2}\right), & \text{se } m > 1 \end{cases} \quad (5.44)$$

A autofunção da Eq. (5.44) conta com a seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_{-1}^1 \tilde{\xi}_m(y) \tilde{\xi}_n(y) dy = \delta_{mn} \quad (5.45)$$

Desta vez, a propriedade de ortogonalidade da Eq. (5.45) permite o estabelecimento do par transformada-inversa para a autofunção ψ_i , como a seguir:

$$\bar{\psi}_{i,m} = \int_{-1}^1 \tilde{\xi}_m(y) \psi_i(y) dy \quad (5.46.a)$$

$$\psi_i(y) = \sum_{m=1}^{\infty} \bar{\psi}_{i,m} \tilde{\xi}_m(y) \quad (5.46.b)$$

Aplicando o operador $\int_{-1}^1 \tilde{\xi}_m(y) _ dy$ na Eq. (5.40.a), substituindo a fórmula inversa da Eq. (5.46.b) e usando integração por partes para evitar derivadas de funções descontínuas, o problema de autovalor algébrico abaixo resulta:

$$\left(\mathbf{P} + \beta_i^2 \mathbf{Q} \right) \bar{\psi}_i = 0 \quad (5.47.a-d)$$

$$\bar{\psi}_i = \{ \bar{\psi}_{i,m} \}; \mathbf{P} = \{ P_{mn} \}; \mathbf{Q} = \{ Q_{mn} \}$$

com coeficientes integrais dados por:

$$P_{mn} = -\int_{-1}^1 \left[D(y) \frac{d\tilde{\xi}_m}{dy} \frac{d\tilde{\xi}_n}{dy} + \frac{ah}{\sigma} \zeta(y) \tilde{\xi}_m(y) \tilde{\xi}_n(y) \right] dy \quad (5.47.e,f)$$

$$Q_{mn} = \int_{-1}^1 u_f(y) \tilde{\xi}_m(y) \tilde{\xi}_n(y) dy$$

Os valores numéricos para os coeficientes integrais das Eqs. (5.47.e,f) são calculados com fórmulas de recorrência obtidas com a ajuda de rotinas de computação simbólica disponíveis no *software Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016). Para obter a solução do problema de autovalor algébrico das Eqs. (5.47.a-f), é necessário truncá-lo até uma ordem finita M . Então, rotinas numéricas robustas também disponíveis no *software Mathematica* (WOLFRAM, 2016) são encarregadas de calcular os autovalores e autovetores correspondentes. Finalmente, os autovetores podem ser empregados na fórmula da inversa da Eq. (5.46.b), obtendo as autofunções ψ_i .

5.2.1.3. Problema transformado

Operando a Eq. (5.39.a) com $\int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i(y) _ dy$, rearranjando, aplicando integração por partes quando apropriada, usando a Eq. (5.40.a) e, por último, substituindo a fórmula da inversa da Eq. (5.42.b), tem-se que:

- Para os termos convectivos:

$$\int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i(y) u(x, y) \frac{\partial c}{\partial x} dy = \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{-1}^1 u(x, y) \tilde{\psi}_i(y) \tilde{\psi}_j(y) dy \right\} \frac{d\bar{c}_j}{dx} \quad (5.48)$$

$$\int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i(y) v(x, y) \frac{\partial c}{\partial y} dy = \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{-1}^1 v(x, y) \tilde{\psi}_i(y) \frac{d\tilde{\psi}_j}{dy} dy \right\} \bar{c}_j(x) \quad (5.49)$$

- Para os termos difusivo e reativo:

$$\begin{aligned} & \frac{4}{Pe} \int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i(y) \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left[D(y) \frac{\partial c}{\partial y} \right] - \frac{ah}{\sigma} \zeta(y) c(x, y) \right\} dy = \\ & \frac{4}{Pe} \int_{-1}^1 \left\{ \frac{d}{dy} \left[D(y) \frac{d\tilde{\psi}_i}{dy} \right] - \frac{ah}{\sigma} \zeta(y) \tilde{\psi}_i(y) \right\} c(x, y) dy = -\frac{4\beta_i^2}{Pe} \bar{c}_i(x) \end{aligned} \quad (5.50)$$

Igualando a soma do lado direito das Eqs. (5.48) e (5.49) com a expressão resultante da Eq. (5.50), o problema transformado abaixo é obtido:

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left\{ A_{ij}(x) \frac{d\bar{c}_j}{dx} + B_{ij}(x) \bar{c}_j(x) \right\} + \frac{4\beta_i^2}{Pe} \bar{c}_i(x) = 0 \quad (5.51.a)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned} A_{ij}(x) &= \int_{-1}^1 u(x, y) \tilde{\psi}_i(y) \tilde{\psi}_j(y) dy \\ B_{ij}(x) &= \int_{-1}^1 v(x, y) \tilde{\psi}_i(y) \frac{d\tilde{\psi}_j}{dy} dy \end{aligned} \quad (5.51.b,c)$$

A condição de entrada deve passar por um processo de transformação semelhante. Operando a Eq. (5.39.b) com $\int_{-1}^1 u_f(y) \tilde{\psi}_i(y) \underline{\quad} dy$, segue que:

$$\bar{c}_i(0) = \bar{c}_{in,i} = \int_{-1}^1 u_f(y) \tilde{\psi}_i(y) c_{in}(y) dy \quad (5.52)$$

Para a análise aqui sendo desenvolvida, duas situações de escoamento foram levadas em consideração. Na primeira, o escoamento é suposto completamente desenvolvido e as componentes da velocidade são dadas pelas Eqs. (5.33.a,b). Substituindo estas expressões nas Eqs. (5.51.b,c) e usando a propriedade da ortogonalidade da Eq. (5.41), o seguinte problema transformado resulta:

$$\frac{d\bar{c}_i}{dx} + \frac{4\beta_i^2}{Pe} \bar{c}_i(x) = 0 \quad (5.53)$$

O problema transformado acima em conjunto com a condição inicial da Eq. (5.52) admite solução analítica na forma,

$$\bar{c}_i(x) = \bar{c}_{m,i} \exp\left(-\frac{4\beta_i^2}{Pe}x\right) \quad (5.54)$$

No caso de desenvolvimento simultâneo, as componentes de velocidade são dadas pelas Eqs. (5.34.a,b). Substituindo-as nas Eqs. (5.51.b,c) e rearranjando, o problema transformado se torna,

$$\sum_{j=1}^{\infty} \left\{ A_{ij}(x) \frac{d\bar{c}_j}{dx} + B_{ij}(x) \bar{c}_j(x) \right\} + \frac{4\beta_i^2}{Pe} \bar{c}_i(x) = 0 \quad (5.55.a)$$

com condição inicial dada por,

$$\bar{c}_i(0) = \bar{c}_{m,i} \quad (5.55.b)$$

e coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned} A_{ij}(x) &= \delta_{ij} + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i(y) \tilde{\psi}_j(y) \frac{d\tilde{\phi}_k}{dy} dy \right\} \bar{\phi}_k(x) \\ B_{ij}(x) &= - \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i(y) \frac{d\tilde{\psi}_j}{dy} \tilde{\phi}_k(y) dy \right\} \frac{d\bar{\phi}_k}{dx} \end{aligned} \quad (5.55.c,d)$$

5.2.1.4. Concentração média e densidade de corrente limite

Com o consumo dos eletrólitos nos eletrodos porosos, uma forma de determinar a quantidade de reagentes ainda disponíveis para as reações de oxidação e redução seria bastante conveniente. A concentração média pode assumir este papel, ao estabelecer a média ponderada pela componente longitudinal da velocidade para cada posição x , permitindo uma avaliação direta de que proporção dos eletrólitos fornecidos continua a avançar ao longo do canal. Matematicamente,

$$c_b(x) = \frac{\int_{-1}^1 u(x,y) c(x,y) dy}{\int_{-1}^1 u(x,y) dy} \quad (5.56)$$

Sabendo que, pelo princípio de conservação da massa, o seguinte é verdadeiro,

$$\int_{-1}^1 u(x, y) dy = 2(1 - w_p) \quad (5.57)$$

A expressão geral para a concentração média fica como segue:

$$c_b(x) = \frac{1}{2(1 - w_p)} \int_{-1}^1 u(x, y) c(x, y) dy \quad (5.58)$$

Em razão de sua dependência com a componente longitudinal da velocidade, a concentração média também está sujeita aos dois casos hidrodinâmicos a serem estudados nesta seção. A aplicação da velocidade longitudinal completamente desenvolvida da Eq. (5.33.a) junto com a substituição da fórmula inversa da Eq. (5.42.b) e o emprego da solução do problema transformado da Eq. (5.54) implicam em,

$$c_b(x) = \frac{1}{2(1 - w_p)} \sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_{in,i} g_i \exp\left(-\frac{4\beta_i^2}{Pe} x\right) \quad (5.59.a)$$

com coeficiente integral dado por:

$$g_i = \int_{-1}^1 u_f(y) \tilde{\psi}_i(y) dy \quad (5.59.b)$$

Para o caso mais geral envolvendo o desenvolvimento simultâneo hidrodinâmico e do transporte de massa, a substituição é feita com a componente longitudinal de velocidade da Eq. (5.34.a) em conjunto com a mesma fórmula da inversa da Eq. (5.42.b) utilizada anteriormente. O resultado é mostrado abaixo:

$$c_b(x) = \frac{1}{2(1 - w_p)} \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} g_i \bar{c}_i(x) + \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} q_{ik} \bar{\phi}_k(x) \bar{c}_i(x) \right\} \quad (5.60.a)$$

com coeficientes integrais dados por:

$$q_{ik} = \int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i \frac{d\tilde{\phi}_k}{dy} dy \quad (5.60.b)$$

No âmbito das baterias de fluxo redox, a densidade de corrente limite, aquela que corresponde à situação na qual todo eletrólito é imediatamente consumido ao entrar

em contato com as superfícies reativas, guarda intrínseca relação com o transporte de massa. A condição de consumo instantâneo de eletrólitos já vem sendo adotada desde a modelagem realizada na seção 5.2.1.1 e, portanto, a corrente elétrica obtida com os resultados da solução do modelo desenvolvido é a própria corrente limite.

Dentre as grandezas modeladas, aquela que está diretamente relacionada ao consumo de eletrólitos pelas reações de oxidação-redução é o termo fonte S . De fato, em sua forma dimensional, ele é uma medida de quantos mol por unidade de volume do eletrólito são consumidos por unidade de tempo. A relação do termo fonte com a densidade de corrente é determinada através da integração ao longo de um volume de comprimento variável e ocupando toda a seção transversal do eletrodo no topo da Figura 5-2, com a posterior divisão pela área da interface do eletrodo poroso com o fluido livre. Já com as expressões para S e para k_m substituídas, a expressão para a densidade de corrente dimensional é mostrada abaixo:

$$i_{lim}^*(x') = \frac{nFu_0c_0}{x'} \int_0^{x'} \int_{1-w_p}^1 \frac{4}{Pe} \frac{ah}{\sigma} c(x, y) dy dx \quad (5.61)$$

em que n é o número de elétrons envolvidos nas reações eletroquímicas, F é a constante de Faraday (96485 C/mol) e x' é o comprimento do volume do eletrodo considerado para a determinação da densidade de corrente.

Para manter a generalidade da análise, é conveniente adimensionalizar a densidade de corrente. Ao definir,

$$i_{lim} = \frac{i_{lim}^*}{nFc_0u_0} \quad (5.62.a)$$

tem-se que,

$$i_{lim}(x') = \frac{1}{x'} \int_0^{x'} \int_{1-w_p}^1 \frac{4}{Pe} \frac{ah}{\sigma} c(x, y) dy dx \quad (5.62.b)$$

em que i_{lim} é a densidade de corrente adimensional.

Aplicando o operador $\frac{1}{x'} \int_0^{x'} \int_{-1}^1 _ dy dx$ à Eq. (5.39.a), usando a condição de contorno de não-penetrabilidade do escoamento na parede, as condições de contorno da Eq. (5.39.c,d), a definição da Eq. (5.35.b) e a expressão para a concentração média da Eq. (5.58), a seguinte relação resulta:

$$\frac{1}{x'} \int_0^{x'} \int_{1-w_p}^1 \frac{4}{Pe} \frac{ah}{\sigma} c(x, y) dy dx = \frac{2(1-w_p)}{x'} [c_b(0) - c_b(x')] \quad (5.63)$$

Portanto, a densidade de corrente limite pode ser escrita como:

$$i_{lim}(x') = \frac{2(1-w_p)}{x'} [c_b(0) - c_b(x')] \quad (5.64)$$

A relação entre a concentração média e densidade de corrente adimensionais da Eq. (5.64) demonstra que a segunda é uma medida direta do esgotamento médio dos eletrólitos à medida que o escoamento avança ao longo do canal de placas paralelas.

5.2.1.5. Procedimento de solução

As componentes de velocidade para o caso de desenvolvimento simultâneo, definidas na modelagem da seção 5.2.1.1, são obtidas seguindo os mesmos procedimentos da transformação integral descritos na seção 4.1. O mesmo pode ser dito do perfil de velocidade completamente desenvolvido, obtido analiticamente conforme mostrado nas Eqs. (4.6.a,b) e (4.7.b). Devido à independência dos seus resultados em relação àqueles do transporte de massa, o campo vetorial de velocidade é sempre obtido em uma etapa anterior e independente em relação à solução do problema transformado para a concentração.

Antes de prosseguir com a solução do problema transformado da Eq. (5.55.a), valores numéricos devem ser determinados para os coeficientes tanto da condição de entrada, quanto para aqueles envolvidos nas equações diferenciais parciais. Substituindo a fórmula da inversa, Eq. (5.46.b), nos coeficientes integrais das Eqs. (5.52) e (5.55.c,d) e rearranjando os somatórios envolvidos, integrais em termos da autofunção auxiliar $\tilde{\xi}_m$ surgem. As integrais em termos das autofunções mais simples podem ser facilmente avaliadas a partir de fórmulas de recorrência analiticamente obtidas com rotinas de computação simbólica presentes no *software Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016).

Os sistemas transformados para a solução tanto do problema de autovalor quanto do problema de transporte de massa possuem infinitas equações e infinitas variáveis dependentes. Diante da impossibilidade da solução de tais sistemas infinitos, o

truncamento de ambos deve ser realizado. O tamanho final de cada um é determinado diretamente por quantos termos são utilizados nos somatórios das fórmulas da inversa, expressas pelas Eqs. (5.42.b) e (5.46.b). Nesta seção, o número de termos utilizado na expansão em autofunções para a concentração será N , enquanto M termos são empregados na expansão em autofunções para ψ_i . Estas duas ordens de truncamento são os únicos parâmetros a serem monitorados para avaliar a convergência dos resultados obtidos com a metodologia aqui descrita, além daqueles já analisados para a convergência do campo de velocidades.

O sistema de equações diferenciais ordinárias, cuja solução deve ser utilizada na expansão em autofunções para a concentração, é resolvido de duas maneiras diferentes. Conforme já mencionado, o sistema transformado para o caso de escoamento completamente desenvolvido admite solução analítica, a qual foi apresentada na Eq. (5.54). No entanto, para o caso envolvendo desenvolvimento simultâneo do escoamento e do transporte de massa, o sistema transformado pode ser resolvido somente através de rotinas numéricas para a solução de problemas de valor inicial. Para a obtenção dos resultados desta seção, o método de *Gear*, implementado na função *NDSolve* do *software Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016) foi empregado. Com a posse dos potenciais transformados \bar{c}_i , a concentração pode ser facilmente obtida através do somatório, truncado até a ordem N , da Eq. (5.42.b).

5.2.1.6. Casos-testes

Em um primeiro momento, a influência do número de Reynolds é investigada. Seus efeitos sobre a espessura da região de mistura e o aparecimento do fenômeno de potenciais misturados são determinados. Além disso, a escala da densidade de corrente limite com o número de Reynolds é de interesse para interpretações físicas acerca da fenomenologia do transporte de massa.

A espessura do eletrodo poroso relativa à metade da altura do canal (w_p) também é variada. Os efeitos da espessura relativa do eletrodo sobre a região afetada pela mistura na linha central do canal são investigados. A variação da densidade de corrente com w_p também é tema de análise.

A Tabela 5-1 resume os casos estudados e os demais parâmetros necessários, típicos de baterias microfluídicas, os quais são mantidos fixos ao longo das simulações.

Tabela 5-1. Definição dos parâmetros gerais e casos teste para micro-RFBs sem membrana em configuração *flow-by*.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Caso</i>	<i>Re</i>	<i>w_p</i>
ε	0,8	1	5	0,5
Da	0,002	2	10	0,5
x_o	10	3	25	0,5
σ	0,02	4	50	0,5
ah	26,67	5	100	0,5
Sc	200	6	50	0,25
		7	50	0,75

5.2.2. Resultados e Discussão

5.2.2.1. Problema de autovalor

Antes de prosseguir com a análise dos resultados para o transporte de massa, é preciso assegurar-se de ter autofunções satisfatoriamente convergidas. Dentre os parâmetros que variam ao longo dos casos teste, apenas a espessura relativa do eletrodo poroso, w_p , tem influência sobre o problema de autovalor da Eq. (5.40.a). A Tabela 5-2 mostra a evolução com a ordem de truncamento M dos cinco últimos autovalores aqui empregados, cujas autofunções associadas são utilizadas na Eq. (5.42.b) para recuperar a concentração. Todos os três valores para a espessura relativa w_p definidos na seção 5.2.1.6 são contemplados. Convergência de cinco dígitos significativos é atingida, permitindo que autovalores e autofunções suficientemente precisos sejam obtidos.

Tabela 5-2. Convergência dos cinco últimos autovalores usados para a expansão em autofunções da concentração em cada caso. Três espessuras relativas mostradas: (a) $w_p=0,25$; (b) $w_p=0,5$; (c) $w_p=0,75$.

(a)	β_{41}	β_{42}	β_{43}	β_{44}	β_{45}
$M = 100$	84,225	86,301	88,374	90,444	92,511
$M = 105$	84,225	86,301	88,373	90,444	92,510
$M = 110$	84,225	86,300	88,373	90,443	92,510
$M = 115$	84,224	86,300	88,373	90,443	92,510
$M = 120$	84,224	86,300	88,373	90,443	92,510
$M = 125$	84,224	86,300	88,373	90,443	92,509
$M = 130$	84,224	86,300	88,372	90,442	92,509
(b)	β_{51}	β_{52}	β_{53}	β_{54}	β_{55}
$M = 110$	146,714	149,701	153,820	157,445	163,149
$M = 115$	146,175	149,045	151,936	155,367	158,637
$M = 120$	146,161	148,902	151,695	154,539	157,619
$M = 125$	146,157	148,895	151,673	154,496	157,348
$M = 130$	146,156	148,895	151,673	154,490	157,338
$M = 135$	146,155	148,894	151,672	154,489	157,337
$M = 140$	146,154	148,893	151,672	154,489	157,337
(c)	β_{36}	β_{37}	β_{38}	β_{39}	β_{40}
$M = 125$	157,401	161,039	164,036	166,323	168,365
$M = 130$	157,400	161,038	164,034	166,322	168,356
$M = 135$	157,399	161,038	164,033	166,322	168,355
$M = 140$	157,398	161,036	164,033	166,321	168,354
$M = 145$	157,396	161,035	164,032	166,320	168,353
$M = 150$	157,395	161,035	164,032	166,320	168,352
$M = 155$	157,395	161,034	164,031	166,320	168,352

5.2.2.2. Efeitos do número de Reynolds

Antes de analisar os resultados para a concentração e as grandezas relacionadas, é preciso verificar suas características de convergência. A Tabela 5-3 mostra os valores da concentração média para cinco posições longitudinais selecionadas em função da

ordem de truncamento N . Três números de Reynolds são selecionados dos casos teste da Tabela 5-2. Apenas a convergência para o caso com desenvolvimento simultâneo é contemplada. O sistema transformado desacoplado para o caso completamente desenvolvido apresenta uma convergência mais rápida do que para o caso em desenvolvimento simultâneo (COTTA, 1993; COTTA & MIKHAILOV, 1997; COTTA, 1998). Convergência com pelo menos três dígitos significativos pode ser observada para todos os três números de Reynolds analisados.

Uma separação suficiente entre os eletrólitos e o eletrodo no lado oposto àquele em que são inseridos é crucial para o bom funcionamento de baterias de fluxo redox sem membrana. O indesejado contato com o eletrodo que não foi designado para um dos eletrólitos pode misturar os potenciais e causar severas perdas de desempenho (FERRIGNO et al., 2002; CHOBAN et al., 2004; CHOBAN et al., 2005). Portanto, uma análise detalhada da região de mistura na interface entre as duas soluções na linha central do canal é realizada.

A Figura 5-3a-c mostra as isolinhas de concentração para três Reynolds diferentes ($Re = 5, 25$ e 100), supondo desenvolvimento simultâneo do escoamento e do transporte de massa. Estes gráficos oferecem um panorama geral da concentração em todo o domínio do canal. Para um número de Reynolds igual a 5, pode-se observar um avanço significativo dos eletrólitos em direção ao eletrodo do lado oposto. Esta situação não parece se repetir para os dois outros números de Reynolds estudados, com o $Re = 100$ mostrando uma separação visivelmente maior dentre os mostrados na Figura 5-3a-c. Este comportamento já era esperado, pois números de Reynolds mais baixos implicam em tempo de residência mais altos, o que dá mais tempo para que a difusão transversal atue.

Tabela 5-3. Convergência da expansão em autofunções para a concentração média para três números de Reynolds e cinco posições longitudinais diferentes. Três Reynolds mostrados: (a) $Re = 5$; (b) $Re = 25$; (c) $Re = 100$.

(a)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 5$	0,449	0,454	0,457	0,454	0,451
$N = 10$	0,474	0,471	0,466	0,460	0,455
$N = 15$	0,481	0,474	0,467	0,460	0,455
$N = 20$	0,483	0,476	0,467	0,460	0,455
$N = 25$	0,483	0,476	0,467	0,460	0,455

(b)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 20$	0,485	0,482	0,479	0,477	0,476
$N = 25$	0,487	0,483	0,480	0,477	0,476
$N = 30$	0,487	0,483	0,480	0,477	0,476
$N = 35$	0,487	0,484	0,480	0,477	0,476
$N = 40$	0,488	0,484	0,480	0,477	0,476
(c)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 35$	0,489	0,485	0,482	0,481	0,481
$N = 40$	0,489	0,486	0,483	0,482	0,481
$N = 45$	0,489	0,487	0,483	0,482	0,481
$N = 50$	0,489	0,488	0,484	0,483	0,481
$N = 55$	0,489	0,488	0,485	0,483	0,481

No eletrodo adjacente ao escoamento de eletrólitos, a Figura 5-3a-c mostra pequenas protuberâncias próximas à entrada que vão se acentuando à medida que o Reynolds aumenta. Este fato é uma indicação de que o aumento do número de Reynolds encoraja uma porção maior de fluido a entrar no eletrodo poroso, além de ser um efeito do transporte convectivo transversal, incluído no caso em desenvolvimento simultâneo. Esta última constatação terá implicações para a densidade de corrente como será visto mais à frente. O restante da região do eletrodo adjacente ao fluxo de eletrólitos parece consumir quase a totalidade dos eletrólitos que conseguem penetrar no meio poroso.

A Figura 5-3d-f mostra a situação da zona de mistura de forma mais clara ao apresentar os perfis de concentração na saída dos canais para os três números de Reynolds estudados. Na Figura 5-3d é corroborada a conclusão tirada com o gráfico de contorno correspondente, mostrando que, para $Re = 5$, uma quantidade significativa do eletrólito chega ao eletrodo no lado oposto, podendo levar à manifestação do fenômeno de mistura dos potenciais. Para $Re = 100$, a separação é garantida, com concentrações praticamente nulas nas imediações da interface entre o fluido livre e o eletrodo do lado oposto ao que ocorre a injeção do eletrólito. A situação com $Re = 25$ apresenta um comportamento intermediário com a frente de avanço da zona de mistura aproximadamente na metade do caminho entre a linha central do canal e a interface entre o fluido livre e o eletrodo. Uma comparação entre os perfis de concentração na saída do canal para as situações de desenvolvimento simultâneo (SD na Figura 5-3d-f) e escoamento completamente desenvolvido (FD na Figura 5-3d-f) também é incluída na

Figura 5-3d-f. A concordância entre os dois é perfeita na escala gráfica para esta posição em particular, indicando que o desenvolvimento do escoamento deixou de ser importante para avaliar a concentração na saída do canal para as condições consideradas.

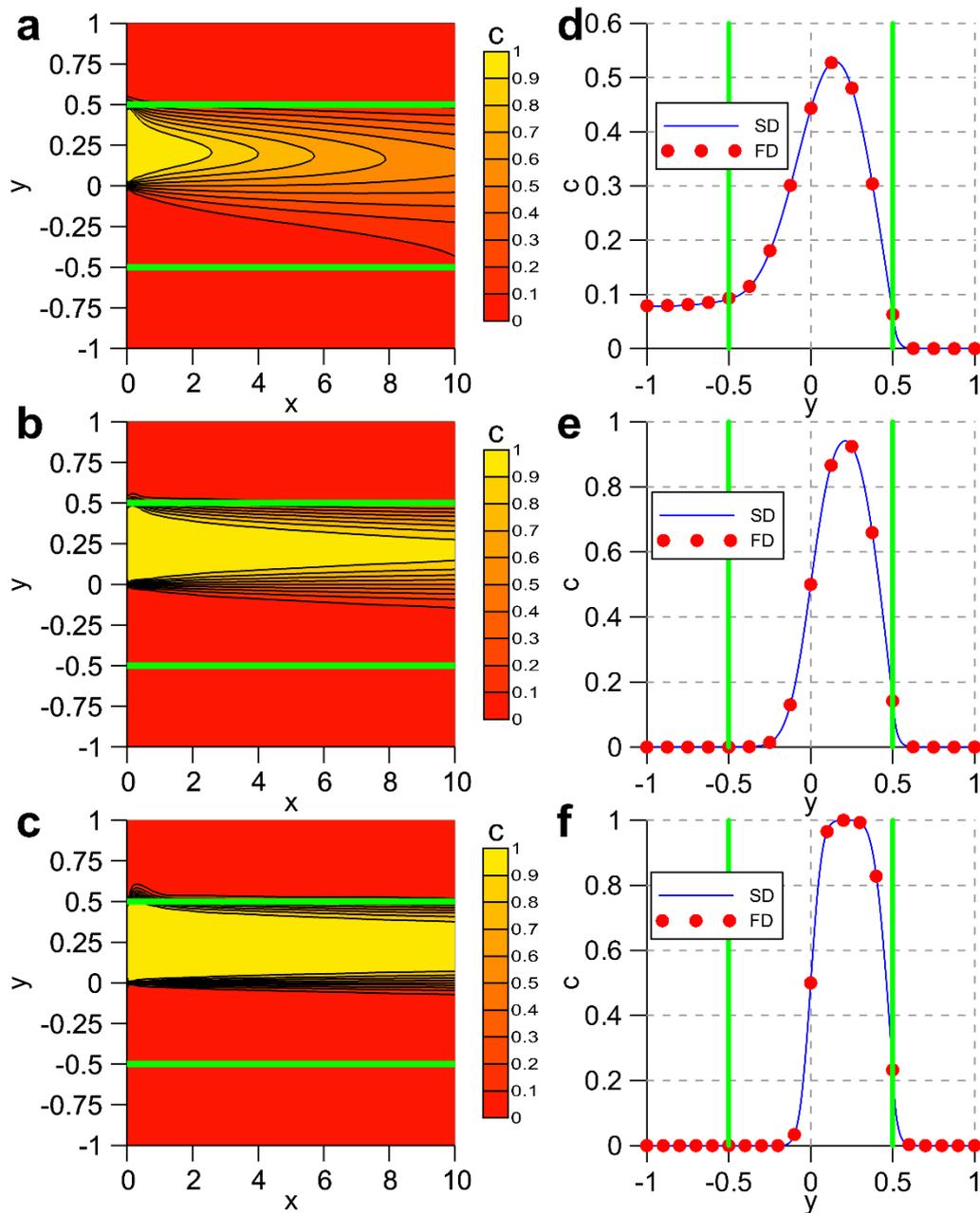


Figura 5-3. Isolinhas de concentração e perfil de concentração na saída do canal para três números de Reynolds diferentes (LISBOA & COTTA, 2018b). Escoamento em desenvolvimento simultâneo denominado SD e escoamento completamente desenvolvido denominado FD. Isolinhas de concentração: (a) $Re = 5$; (b) $Re = 25$; (c) $Re = 100$. Perfis de concentração na saída do canal: (d) $Re = 5$; (e) $Re = 25$; (f) $Re = 100$. Linhas em verde claro indicam a posição da interface entre o fluido livre e os meios porosos.

A Figura 5-4a ilustra a variação da densidade de corrente com o comprimento do eletrodo para três números de Reynolds diferentes sob condições de desenvolvimento simultâneo (em símbolos preenchidos). Comprimentos ótimos para a máxima densidade de corrente podem ser identificados. Na região imediatamente após a entrada ($x = 0^+$), não há uma quantidade expressiva de superfície reativa em contato com os eletrólitos e nenhuma corrente pode ser gerada. À medida que se aumenta o comprimento do canal, os eletrólitos chegam às superfícies reativas do eletrodo seja através da difusão ou da convecção transversal, e uma corrente começa a se formar. Esta corrente assume valores relativamente altos, uma vez que a concentração média de eletrólitos ainda está bem próxima da fornecida e a diferença em relação à concentração nas superfícies reativas (nula nos casos aqui estudados) está próxima da máxima, o que potencializa o transporte de massa. Para comprimentos maiores, o esgotamento dos eletrólitos começa a agir, diminuindo as taxas de reação e, conseqüentemente, as densidades de corrente obtidas. Apesar de a corrente total continuar a aumentar, a densidade, sendo uma média ao longo de todo o domínio, tende a diminuir, o que de fato acontece a partir dos pontos ótimos já ressaltados.

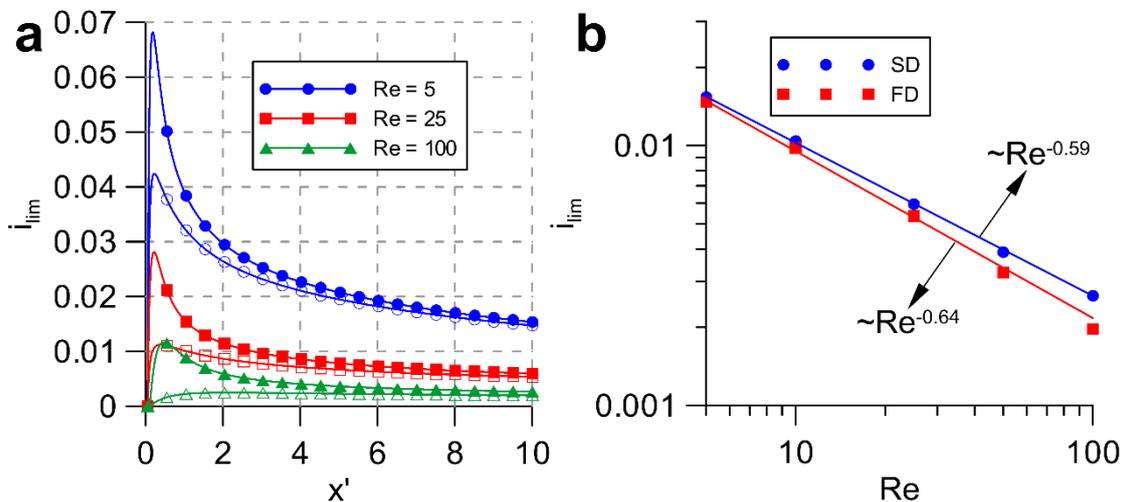


Figura 5-4. Dependência da densidade de corrente limite com o número de Reynolds (LISBOA & COTTA, 2018b). (a) Comparação da variação das densidades de corrente limite com o comprimento do eletrodo para um escoamento completamente desenvolvido (com símbolos sem preenchimento) e para desenvolvimento simultâneo (com símbolos preenchidos) para três números de Reynolds diferentes. (b) Escalas com o número de Reynolds das densidades de corrente para o escoamento completamente desenvolvido (denominado FD) e para o desenvolvimento simultâneo (denominado SD).

Na mesma Figura 5-4a são incluídos resultados obtidos com o escoamento completamente desenvolvido (em símbolos sem preenchimento). Como já era esperado, há pouca diferença nos valores para a densidade de corrente para canais mais longos. No entanto, canais menores implicam em discrepâncias consideravelmente maiores. Os valores para a densidade de corrente limite no caso do desenvolvimento simultâneo são persistentemente maiores para todos os comprimentos de canal estudados, o que se deve à presença do fluxo convectivo transversal, sobretudo no início do canal.

A Figura 5-4b apresenta em um gráfico duplo-logarítmico a comparação da escala da densidade de corrente limite com o número de Reynolds entre os casos de desenvolvimento simultâneo (SD na Figura 5-4b) e de escoamento completamente desenvolvido (FD na Figura 5-4b) para um canal com comprimento adimensional igual a 10. Para as duas curvas, cinco números de Reynolds ($Re = 5, 10, 25, 50$ e 100) foram utilizados para obter os resultados. A diminuição da densidade de corrente adimensional com o número de Reynolds é condizente com sua interpretação como uma medida da conversão de eletrólitos ao passar pelo canal, desenvolvida na seção 5.2.1.4. Quanto maior o número de Reynolds, menor o tempo de residência dos eletrólitos no canal e, portanto, menor o tempo para se difundir para o eletrodo e sofrer reações eletroquímicas, diminuindo a conversão. Por outro lado, a densidade de corrente em sua forma dimensional é obtida a partir de sua correspondente adimensional pela multiplicação de um termo diretamente proporcional ao número de Reynolds. Desta forma, a escala da Figura 5-4b deve ser interpretada como um desvio imposto por deficiências no transporte de massa para as superfícies reativas da escala linear ideal, na qual a conversão é de 100%. As escalas para a densidade de corrente limite dimensional ficam $\sim Re^{0,41}$ e $\sim Re^{0,36}$ para as soluções com desenvolvimento simultâneo e com escoamento completamente desenvolvido, respectivamente, sendo bem próximas da escala determinada experimentalmente na seção 3.3.2 para a configuração *flow-by*. Ademais, a escala para escoamento completamente desenvolvido em muito se assemelha àquela prevista analiticamente com eletrodos sólidos da seção 5.1.2, indicando similaridades fenomenológicas entre as duas situações, como a limitação pela difusão. A maior escala da corrente limite para desenvolvimento simultâneo é, então, um efeito majoritariamente da advecção, sobretudo no início do canal, conforme observado na análise das isolinhas de concentração da Figura 5-3a-c.

5.2.2.3. Efeitos da espessura do eletrodo poroso

Novamente, a convergência da concentração, desta vez para os casos variando a espessura relativa do eletrodo poroso, é avaliada. Para um número de Reynolds igual a 50, três espessuras relativas são testadas e os valores da concentração em posições longitudinais selecionadas são obtidos para ordens de truncamento N crescentes até que uma convergência satisfatória seja atingida. A Tabela 5-4 resume os resultados da concentração média para o caso com desenvolvimento simultâneo do escoamento e do transporte de massa, mais uma vez assumindo ser esta a situação mais crítica. Convergência com três dígitos significativos para cada situação é atingida para as ordens de truncamento N indicadas.

Tabela 5-4. Convergência da expansão em autofunções para a concentração média para três espessuras relativas do eletrodo e cinco posições longitudinais diferentes com $Re = 50$.

Três espessuras relativas mostradas: (a) $w_p = 0,25$; (b) $w_p = 0,5$; (c) $w_p = 0,75$.

(a)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 25$	0,488	0,488	0,488	0,489	0,489
$N = 30$	0,490	0,489	0,489	0,489	0,489
$N = 35$	0,491	0,489	0,489	0,489	0,488
$N = 40$	0,491	0,490	0,489	0,489	0,488
$N = 45$	0,492	0,490	0,489	0,489	0,488
(b)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 35$	0,488	0,485	0,482	0,480	0,479
$N = 40$	0,489	0,485	0,482	0,480	0,479
$N = 45$	0,489	0,486	0,482	0,480	0,479
$N = 50$	0,489	0,487	0,482	0,480	0,479
$N = 55$	0,489	0,487	0,482	0,481	0,479
(c)	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$
$N = 20$	0,476	0,465	0,446	0,434	0,426
$N = 25$	0,477	0,470	0,452	0,439	0,429
$N = 30$	0,477	0,472	0,454	0,440	0,430
$N = 35$	0,477	0,472	0,455	0,440	0,430
$N = 40$	0,477	0,472	0,455	0,441	0,430

A Figura 5-5a-c ilustra as isolinhas de concentração para as três espessuras relativas do eletrodo definidas na Tabela 5-1 para um número de Reynolds igual a 50. Para o caso com os eletrodos ocupando um quarto do canal, a separação se mantém satisfatória para as condições avaliadas aqui. O mesmo parece ser o caso dos eletrodos ocupando metade do canal, com o contorno correspondente a uma concentração adimensional de 0,1 suficientemente afastado da interface do fluido livre com o eletrodo oposto à injeção dos eletrólitos. Por último, o caso com os eletrodos ocupando 75% do canal apresenta uma maior proximidade do contorno de concentração adimensional igual a 0,1 em relação à interface entre o fluido livre e o eletrodo na parte inferior. Estes fatos decorrem do aumento da proporção do canal ocupada pelos eletrodos porosos diminui a espessura disponível para o escoamento, o que diminui a distância transversal que as espécies têm que percorrer para que atinjam o eletrodo do lado oposto, facilitando o aparecimento do fenômeno de mistura dos potenciais.

A Figura 5-5d-f mostra a influência da espessura relativa dos eletrodos na região de mistura em mais detalhes através dos perfis de concentração na saída do canal. As constatações feitas a partir da Figura 5-5a-c permanecem válidas. A frente da região de mistura com concentrações já expressivas de eletrólitos é capaz de avançar até tocar no eletrodo poroso do lado oposto para o caso de espessura relativa igual a 0,75, tornando esta situação, para as condições analisadas, inadequada do ponto de vista da separação dos eletrólitos.

A Figura 5-6 apresenta a variação da densidade de corrente limite com o comprimento do eletrodo. Comprimentos ótimos para a máxima densidade de corrente podem novamente ser identificados, sendo especialmente pronunciados nos resultados considerando o desenvolvimento simultâneo do escoamento e do transporte de massa (com símbolos preenchidos). As razões para este fenômeno são as mesmas já explicitadas anteriormente na seção 5.2.2.2. Os resultados para os casos com escoamento completamente desenvolvido (com símbolos sem preenchimento) são quase insensíveis à variação da espessura relativa do eletrodo para as condições aqui estudadas. Este comportamento não se repete para os casos com desenvolvimento simultâneo, ressaltando a importância de se considerar a evolução do escoamento ao longo do canal. A importância do desenvolvimento simultâneo é especialmente notória para eletrodos ocupando 75% do canal, caso no qual, mesmo para canais com comprimentos maiores, a diferença entre as densidades de corrente obtidas entre as duas condições de escoamento é bastante significativa. Comparando as densidades de

corrente para as diferentes espessuras relativas do meio poroso, fica claro o aumento da conversão de eletrólitos com espessuras crescentes do eletrodo.

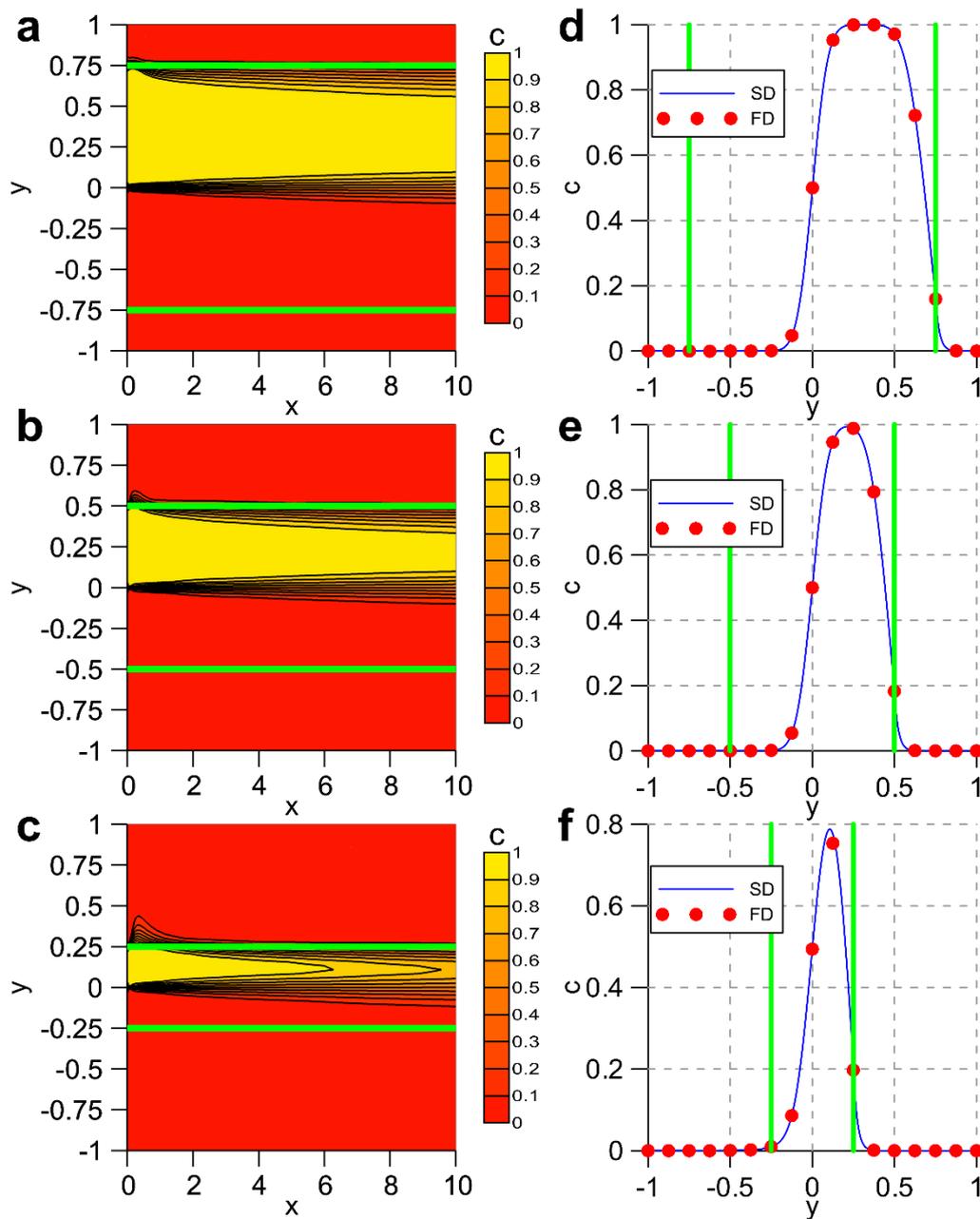


Figura 5-5. Isolinhas de concentração e perfil de concentração na saída do canal para três valores distintos da espessura relativa do eletrodo com $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018b). Escoamento em desenvolvimento simultâneo denominado SD e escoamento completamente desenvolvido denominado FD. Isolinhas de concentração: (a) $w_p = 0,25$; (b) $w_p = 0,5$; (c) $w_p = 0,75$. Perfis de concentração na saída do canal: (d) $w_p = 0,25$; (e) $w_p = 0,5$; (f) $w_p = 0,75$. Linhas em verde claro indicam a posição da interface entre o fluido livre e os meios porosos.

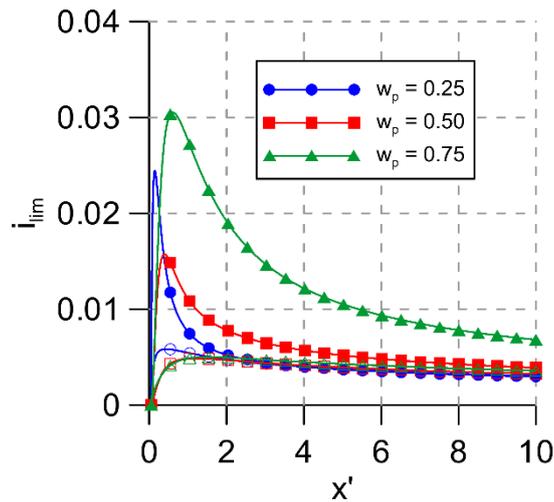


Figura 5-6. Dependência da densidade de corrente limite com a espessura relativa do eletrodo poroso com $Re = 50$ (LISBOA & COTTA, 2018b). Comparação da variação das densidades de corrente limite com o comprimento do eletrodo para um escoamento completamente desenvolvido (com símbolos sem preenchimento) e para desenvolvimento simultâneo (com símbolos preenchidos) para três espessuras diferentes.

5.3. Transporte de Massa em micro-RFBs com Paredes Corrugadas em Configuração *Flow-by*

Nesta seção será avaliada uma alternativa aos eletrodos porosos de carbono para aumentar a área catalítica disponível para as reações eletroquímicas usando eletrodos sólidos corrugados. Dessa forma, espera-se um ganho de desempenho em relação às micro-RFBs co-laminares de placas paralelas, permitindo uma miniaturização ainda maior destes dispositivos e quebrando a dicotomia entre a densidade de corrente limite e a conversão de reagentes, que fora descrita ao longo da seção 5.1.

5.3.1. Formulação e Metodologia de Solução

5.3.1.1. Modelo de transporte de espécies

A Figura 5-7 mostra a representação esquemática de como se dá o transporte de massa em uma bateria de fluxo microfluídica com canal de placas corrugadas. Um sistema de coordenadas Cartesiano é incluído para facilitar o entendimento do modelo matemático a ser desenvolvido para o transporte de massa nesta situação física. A cor vermelha indica regiões com presença significativa do eletrólito cujo transporte está sendo analisado, sendo a cor azul representativa da ausência do mesmo. As dimensões

de interesse, as paredes, dispostas simetricamente, e as camadas catalíticas também estão ilustradas. Além disso, as condições de contorno na entrada são contempladas. No que diz respeito ao perfil de velocidades, aquele correspondente ao escoamento completamente desenvolvido em um canal de placas paralelas é imposto na entrada. Para a concentração da espécie eletroquímica, um perfil constante por partes, consistente com a injeção de cada espécie diferente em apenas um dos lados, é utilizado.

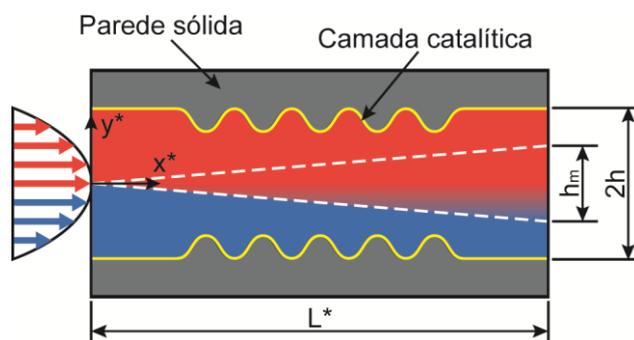


Figura 5-7. Representação esquemática do problema de transporte de massa em uma micro-RFB com canal de placas corrugadas. Zona de mistura indicada por linhas pontilhadas na cor branca.

A geometria ilustrada na Figura 5-7 consiste de um canal com seções de placas paralelas à montante e à jusante e uma seção corrugada na região central do canal. A transição entre estas regiões é sempre feita de maneira suave, mantendo a continuidade das funções associadas. Ademais, a parte senoidal tem altura máxima igual à altura do canal ($2h$) na região de placas paralelas, seja à montante ou à jusante. Para as análises deste trabalho, cinco períodos de uma senóide são utilizados para a construção da seção central tanto da parede inferior quanto da superior. As funções que representam matematicamente as paredes superior e inferior são dadas pelas Eqs. (4.36) e (4.37), respectivamente. Os parâmetros utilizados também já foram apresentados na Tabela 4-5, e a nomenclatura para os parâmetros é a mesma da seção 4.2.1.1.

A modelagem e a metodologia de solução por transformação integral do escoamento em um canal de paredes corrugadas já foram intensamente discutidas ao longo da seção 4.2. Portanto, todos os modelos e resultados obtidos naquela seção são válidos para a análise do transporte de massa com a mesma geometria, permitindo a dedicação dos desenvolvimentos subsequentes à elucidação do problema de transporte de massa de espécies eletroquímicas em uma micro-RFB de canal de placas corrugadas.

Para a avaliação exclusivamente do transporte de massa, uma única espécie eletroquímica é considerada, sendo escolhida aquela com a menor difusividade e, portanto, a que limita o desempenho da RFB pela maior dificuldade em entregar reagentes às superfícies reativas. O modelo escolhido é o de transporte de espécie diluída bidimensional com difusividade constante. Matematicamente, tal modelo para o sistema de coordenadas Cartesiano mostrado na Figura 5-7 em sua forma adimensional é mostrado abaixo:

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = \frac{4}{Pe} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right] \quad (5.65)$$

em que x é a coordenada longitudinal adimensional, y é a coordenada transversal adimensional, u é a componente longitudinal do vetor velocidade adimensional, v é a componente transversal do vetor velocidade adimensional, c é a concentração molar adimensional e Pe é o número de Péclet.

A respeito das condições de contorno, na entrada um perfil de concentração molar adimensional constante por partes é imposto, isto é, a concentração da solução de eletrólitos é finita na região adjacente à parede superior do canal e nula próxima a parede inferior. Assumindo que a parede inferior da Figura 5-7 é inerte em relação à espécie eletroquímica sob análise, uma condição de parede impermeável é imposta a ela. As condições de corrente limite são consideradas na camada catalítica superior. Em outras palavras, assume-se que a escala de tempo da cinética das reações eletroquímicas é muito menor do que a escala de tempo do transporte convectivo-difusivo da espécie até a superfície reativa, permitindo a imposição de uma concentração molar nula na parede superior. Finalmente, para a saída do canal, uma condição de invariância com a direção longitudinal é utilizada. As condições de contorno descritas podem ser sumarizadas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} c(0, y) &= c_{in}(y); \quad \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=x_0} = 0 \\ \left. \frac{\partial c}{\partial n} \right|_{y=y_1(x)} &= 0; \quad c(x, y_2(x)) = 0 \end{aligned} \quad (5.66.a-d)$$

sendo o perfil de concentração molar adimensional na entrada do canal dado por,

$$c_{in}(y) = \begin{cases} 1, & 0 \leq y \leq 1 \\ 0, & -1 \leq y < 0 \end{cases} \quad (5.66.e)$$

As quantidades adimensionais são relacionadas com as grandezas dimensionais correspondentes como segue:

$$\begin{aligned} x &= \frac{x^*}{h}; y = \frac{y^*}{h} \\ u &= \frac{u^*}{u_0}; v = \frac{v^*}{u_0}; c = \frac{c^*}{c_0} \\ Pe = ReSc &= \frac{4u_0h}{D_0} \end{aligned} \quad (5.67.a-f)$$

sendo u_0 a velocidade média imposta na entrada do canal, c_0 a concentração molar uniforme do eletrólito imposta na região indicada por setas vermelhas na Figura 5-7, u^* a componente longitudinal do vetor velocidade, v^* a componente transversal do vetor velocidade, c^* a concentração molar do eletrólito, D_0 a difusividade da espécie eletroquímica, Sc o número de Schmidt ($\mu_0/(\rho_0 D_0)$).

5.3.1.2. Problema de autovalor

Com a aplicação da transformação integral apenas na direção transversal do canal de placas corrugadas, o problema de autovalor deverá variar com a geometria ao longo da coordenada longitudinal, de modo a cumprir as condições de contorno nas paredes. Para um problema convecção-difusão em um canal de geometria irregular, o problema de Sturm-Liouville adequado é dado por (CASTELLÕES et al., 2010),

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial y^2} + \beta_i(x)^2 \psi_i(x, y) = 0 \quad (5.68.a)$$

com condições de contorno e normalização dadas por,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi_i}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{y=y_1(x)} &= 0; \psi_i(x, y_2(x)) = 0 \\ \tilde{\psi}_i(x, y) &= \frac{\psi_i(x, y)}{\sqrt{N_{\psi,i}}}; N_{\psi,i} = \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \psi_i(x, y)^2 dy \end{aligned} \quad (5.68.b-e)$$

Empregando a mudança de variável $\eta = y/y_2(x)$ e a identidade decorrente da simetria da geometria da Figura 5-7 $y_1(x) = -y_2(x)$, temos que:

$$\frac{d^2\psi_i}{d\eta^2} + [\beta_i(x) y_2(x)]^2 \psi_i(\eta) = 0 \quad (5.69.a)$$

com condições de contorno dadas por,

$$\left. \frac{d\psi_i}{d\eta} \right|_{\eta=-1} = 0; \quad \psi_i(\eta=1) = 0 \quad (5.69.b,c)$$

Uma solução analítica das Eqs. (5.69.a-c) é possível em termos das funções seno e cosseno. Tal solução, em termos das variáveis independentes originais, é dada por:

$$\tilde{\psi}_i(x, y) = \frac{1}{\sqrt{y_2(x)}} \cos\left((2i-1) \frac{\pi}{4} \left(1 + \frac{y}{y_2(x)} \right) \right) \quad (5.70.a)$$

com autovalores dados por,

$$\beta_i(x) = (2i-1) \frac{\pi}{4y_2(x)} \quad (5.70.b)$$

A autofunção da Eq. (5.70.a) conta com a seguinte propriedade da ortogonalidade:

$$\int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\psi}_i(x, y) \tilde{\psi}_j(x, y) dy = \delta_{ij} \quad (5.71)$$

Prosseguindo com o formalismo da GITT, um par transformada-inversa é formado e apresentado abaixo:

$$\bar{c}_i(x) = \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\psi}_i(x, y) c(x, y) dy; \quad c(x, y) = \sum_{i=1}^{\infty} \bar{c}_i(x) \tilde{\psi}_i(x, y) \quad (5.72.a,b)$$

5.3.1.3. Problema transformado

Aplicando $\int_{y_1(x)}^{y_2(x)} \tilde{\psi}_i(x, y) _ dy$ na Eq. (5.65), usando integração por partes quando apropriada, rearranjando, empregando a propriedade da ortogonalidade da Eq. (5.71), e substituindo a fórmula inversa da Eq. (5.72.b), temos que:

- Para os termos convectivos:

$$\int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i u \frac{\partial c}{\partial x} dy = \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{y_1}^{y_2} u \tilde{\psi}_i \tilde{\psi}_j dy \right\} \frac{d\bar{c}_j}{dx} + \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{y_1}^{y_2} u \tilde{\psi}_i \frac{\partial \tilde{\psi}_j}{\partial x} dy \right\} \bar{c}_j(x) \quad (5.73)$$

$$\int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i v \frac{\partial c}{\partial y} dy = \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{y_1}^{y_2} v \tilde{\psi}_i \frac{\partial \tilde{\psi}_j}{\partial y} dy \right\} \bar{c}_j(x) \quad (5.74)$$

- Para os termos difusivos:

$$\begin{aligned} & \frac{4}{Pe} \int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dy = \\ & = \frac{4}{Pe} \frac{d^2 \bar{c}_i}{dx^2} + \frac{4}{Pe} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{y_1}^{y_2} 2\tilde{\psi}_i \frac{\partial \tilde{\psi}_j}{\partial x} dy \right\} \frac{d\bar{c}_j}{dx} + \frac{4}{Pe} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i \frac{\partial^2 \tilde{\psi}_j}{\partial x^2} dy \right\} \bar{c}_j(x) \end{aligned} \quad (5.75)$$

$$\frac{4}{Pe} \int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} dy = \frac{4}{Pe} \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i \frac{\partial^2 \tilde{\psi}_j}{\partial y^2} dy \right\} \bar{c}_j(x) = -\frac{4\beta_i(x)^2}{Pe} \bar{c}_i(x) \quad (5.76)$$

Organizando as Eqs. (5.73-76) de acordo com a Eq. (5.65), o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias resulta:

$$\frac{d^2 \bar{c}_i}{dx^2} = \beta_i(x)^2 \bar{c}_i(x) + \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ A_{ij}(x) \frac{d\bar{c}_j}{dx} + B_{ij}(x) \bar{c}_j(x) \right\} \quad (5.77.a)$$

com coeficientes integrais dados por,

$$\begin{aligned}
A_{ij}(x) &= \frac{Pe}{4} \int_{y_1}^{y_2} u \tilde{\psi}_i \tilde{\psi}_j dy - 2 \int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i \frac{\partial \tilde{\psi}_j}{\partial x} dy \\
B_{ij}(x) &= \frac{Pe}{4} \int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i \left[u \frac{\partial \tilde{\psi}_j}{\partial x} + v \frac{\partial \tilde{\psi}_j}{\partial y} \right] dy - \int_{y_1}^{y_2} \tilde{\psi}_i \frac{\partial^2 \tilde{\psi}_j}{\partial x^2} dy
\end{aligned} \tag{5.77.b,c}$$

As condições de contorno na direção x são obtidas de maneira similar, resultando em:

$$\bar{c}_i(0) = \int_{-1}^1 \tilde{\psi}_i(0, y) c_{in}(y) dy = \bar{c}_{in,i}; \quad \left. \frac{d\bar{c}_i}{dx} \right|_{x=x_0} = 0 \tag{5.78.a,b}$$

5.3.1.4. Procedimento de solução

As componentes do vetor velocidade necessárias para a avaliação dos coeficientes integrais da Eq. (5.77.b,c) são obtidas com o procedimento de transformação integral descrito em detalhes na seção 4.2. Os coeficientes integrais das Eqs. (5.77.b,c) e (5.78.a) são, então, obtidos através de rotinas de computação simbólica do *software Wolfram Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016). A avaliação numérica das integrais não elimina a dependência destas com a coordenada longitudinal, sendo a relação analítica com x mantida com o uso de computação simbólica.

O sistema transformado das Eqs. (5.77.a) e (5.78.a,b) deve ser truncado para uma ordem finita N , sendo esta diretamente relacionada com quantos termos do somatório da fórmula inversa da Eq. (5.72.b) são efetivamente utilizados para a avaliação da concentração molar adimensional. Esta ordem de truncamento é o único parâmetro a ser monitorado para determinar a convergência dos resultados obtidos.

A efetiva solução numérica do problema transformado das Eqs. (5.77.a) e (5.78.a,b) é realizada com um método de colocação com a aproximação de Simpson e uma tolerância para o resíduo de 10^{-3} (SHAMPINE et al., 2006). Este método foi programado na plataforma *Wolfram Mathematica v. 10.4* (WOLFRAM, 2016) em virtude da maneira natural com que lida com métodos híbridos numérico-analíticos como a GITT. Com a solução numérica do problema transformado em mãos, é possível recuperar a distribuição de concentração molar adimensional com o auxílio da fórmula inversa da Eq. (5.72.b).

O procedimento de solução é repetido para três amplitudes adimensionais da corrugação diferentes. Para cada uma dessas amplitudes, cinco números de Reynolds são levados em consideração ($Re = 0,5; 0,75; 1; 2,5; 5$) para a análise da distribuição de eletrólitos ao longo do canal e da densidade de corrente limite que dela resulta.

5.3.1.5. Pós-processamento

Nas análises por vir, a densidade de corrente limite será um dos principais parâmetros a serem avaliados para determinar o desempenho do conceito de canal de placas corrugadas em relação ao transporte de espécies para a superfície reativa. Assumindo que o eletrólito é consumido apenas na fina camada catalítica superior da Figura 5-7, a densidade de corrente limite se torna diretamente proporcional ao gradiente da concentração molar na parede superior. A constante de proporcionalidade é relacionada à estequiometria da liberação de elétrons pela espécie eletroquímica. Matematicamente,

$$i_{lim,x}^* = -\frac{nFc_0D_0}{h} \frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{y=y_2(x)} = -\frac{nFc_0D_0}{h} \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)^2} \Big|_{y=y_2(x)} \quad (5.79)$$

em que n é o número de elétrons envolvidos nas reações eletroquímicas, F é a constante de Faraday (96485 C/mol), e $i_{lim,x}^*$ é a densidade de corrente limite dimensional local. Para manter a generalidade da análise, uma adimensionalização para a densidade de corrente limite é proposta da seguinte forma:

$$i_{lim,x} = \frac{i_{lim,x}^*}{nFc_0D_0/h} = -\sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)^2} \Big|_{y=y_2(x)} \quad (5.80)$$

sendo $i_{lim,x}$ a densidade de corrente limite local adimensional.

A densidade de corrente limite média é obtida através da normalização da corrente total produzida ao longo de toda a camada catalítica pelo produto entre o comprimento e a largura do canal, o que resulta em,

$$i_{lim} = \frac{1}{x_o} \int_0^{x_o} i_{lim,x} \sqrt{1 + y_2'(x)^2} dx \quad (5.81)$$

sendo i_{lim} a densidade de corrente limite adimensional.

A conversão de reagentes também é um importante indicador da eficiência do transporte de massa até as superfícies reativas. Em suma, é uma medida de quanto da carga disponibilizada na entrada do canal é efetivamente utilizada a cada passe da solução de eletrólitos, sendo, portanto, proporcional à densidade de corrente limite média como segue:

$$RU = \frac{4x_o}{Pe} \frac{i_{lim}}{\int_{-1}^1 u(0, y) c_{in}(y) dy} = \frac{4x_o}{Pe} i_{lim} \quad (5.82)$$

em que RU é a conversão de reagentes a cada passagem da solução de espécies eletroquímicas pela bateria de fluxo redox.

Por fim, a razão entre a altura da zona afetada pela difusão do eletrólito, medida a partir da linha de centro do canal em direção ao eletrodo na parte inferior, e a metade da altura do canal, razão definida como Δ_m , é importante para quantificar o quanto o eletrólito avançou em direção ao eletrodo não especificado para si. Este fenômeno provocaria a mistura dos potenciais eletroquímicos e a perda de desempenho do dispositivo como um todo. O critério empregado é o de coincidir Δ_m com o valor absoluto das coordenadas do lugar geométrico em que a concentração molar adimensional é igual a 0,01, reproduzindo a definição adotada na seção 5.1.2.

5.3.2. Resultados e Discussão

Antes de proceder com a análise dos resultados obtidos para o transporte de massa em uma bateria de fluxo redox com canal de placas corrugadas, é preciso avaliar a correta convergência dos mesmos. Para tanto, a Tabela 5-5 oferece valores para a densidade de corrente limite média, que tem um papel pivotal nas análises subsequentes, como função da ordem de truncamento N , da amplitude adimensional da corrugação da parede e do número de Reynolds. O número de Reynolds tem um efeito negativo sobre a convergência dos resultados, o que está relacionado a um caráter mais convectivo do problema, não capturado pelo problema de autovalor. Uma convergência de pelo menos dois algarismos significativos é obtida para ordens de truncamento $N \leq 45$, sendo o maior valor assumido por N empregado na feitura dos resultados por vir.

Tabela 5-5. Convergência da densidade de corrente limite média em relação à ordem de truncamento N para três amplitudes adimensionais e números de Reynolds diferentes.

	N	$\alpha = 0$	$\alpha = 0,1$	$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,3$
$Re = 0,5$	33	2,76	2,82	2,91	3,02
	36	2,78	2,84	2,92	3,03
	39	2,79	2,85	2,93	3,03
	42	2,79	2,85	2,93	3,03
	45	2,79	2,85	2,93	3,04
$Re = 1$	33	3,47	3,55	3,65	3,79
	36	3,49	3,57	3,67	3,81
	39	3,51	3,58	3,68	3,82
	42	3,50	3,58	3,68	3,81
	45	3,51	3,59	3,68	3,82
$Re = 5$	33	5,88	6,00	6,14	6,35
	36	5,94	6,06	6,21	6,41
	39	5,99	6,11	6,25	6,45
	42	5,96	6,08	6,22	6,42
	45	5,98	6,10	6,23	6,42

Inicialmente, a correta separação entre o eletrólito e o eletrodo que não fora designado para o mesmo deve ser avaliada. A Figura 5-8a-c mostra as isolinhas de concentração para três números de Reynolds diferentes e uma amplitude adimensional igual a 0,2. Fica claro a partir dos gráficos que o aumento do número de Reynolds, ao diminuir o tempo de residência dos reagentes no interior da RFB, tem o efeito de inibir a difusão dos eletrólitos em direção ao eletrodo indevido, ao mesmo tempo em que exacerba os gradientes de concentração na linha central do canal e próximo à parede corrugada superior.

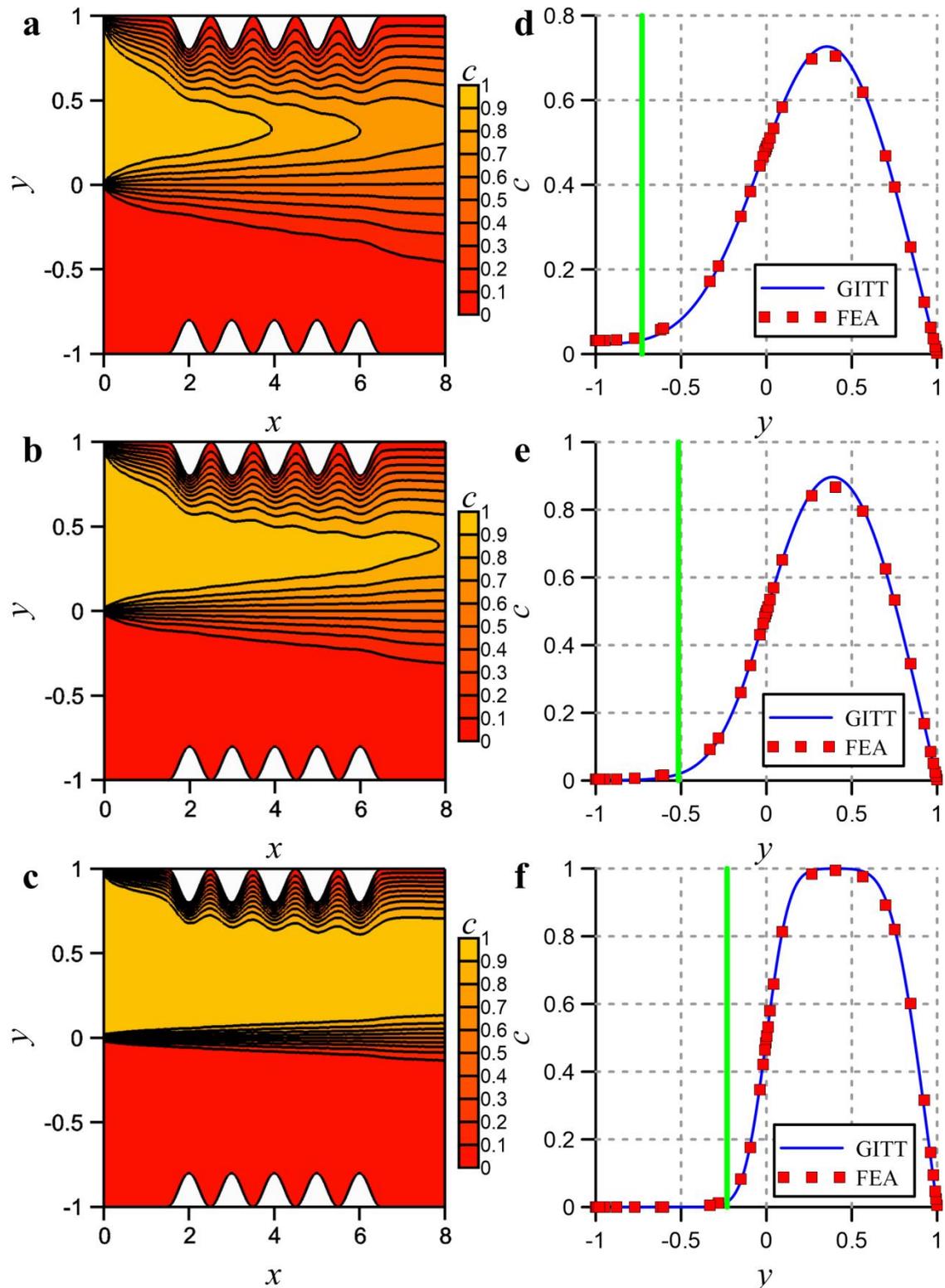


Figura 5-8. Isolinhas de concentração e perfis de concentração na saída do canal para três diferentes números de Reynolds e amplitude adimensional igual a 0,2. Os resultados obtidos com transformação integral denominados como GITT, enquanto os resultados obtidos com o COMSOL são denominados FEA. Isolinhas de concentração: (a) $Re = 0,5$; (b) $Re = 1$; (c) $Re = 5$. Perfil de concentração na saída do canal: (d) $Re = 0,5$; (e) $Re = 1$; (f) $Re = 5$. Linha vertical em verde representando a posição da isolinha em que a concentração adimensional é igual a 0,01 na saída do canal de acordo com a Eq. (5.27).

Para corroborar as observações feitas, a Figura 5-8d-f apresenta os perfis de concentração na saída do canal. Fica claro que, para um número de Reynolds igual a 0,5, uma separação inadequada do eletrólito resulta, tornando os números de Reynolds abaixo deste valor inapropriados para a operação da RFB em questão. Linhas verticais na cor verde são incluídas para uma comparação com a zona afetada pela difusão prevista pela expressão da Eq. (5.27) aplicada à saída de um canal de placas paralelas. O acompanhamento das linhas verticais da zona afetada pela difusão pelos perfis de concentração sugere que a relação funcional com o número de Reynolds, prevista para um canal de placas paralelas, se mantém para um canal de placas corrugadas, exceto para o menor número de Reynolds analisado. Ademais, resultados obtidos com elementos finitos utilizando o software *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA, EUA) são incluídos em um esforço de co-validação. A concordância entre os resultados obtidos com a GITT e os provenientes do *COMSOL* é excelente na escala gráfica.

A Figura 5-9a-c em conjunto com a Figura 5-8b mostram os efeitos da variação da amplitude adimensional da parede corrugada nas isolinhas de concentração para um número de Reynolds igual a 1. Estes gráficos apresentam uma maior distorção da zona afetada pela difusão de eletrólitos quanto maior for a amplitude adimensional, sobretudo em comparação com o caso de canal de placas paralelas, também contemplado. Mais uma vez, os gradientes próximos à linha central e ao eletrodo na parte superior do canal se mostram grandes, sendo o último condizente com a formação de uma camada limite de concentração na vizinhança da camada catalítica superior.

Uma visão mais detalhada da separação dos eletrólitos em relação ao eletrodo indevido é oferecida pela Figura 5-9d-f em conjunto com a Figura 5-8e. Nelas, a dependência dos perfis de concentração na saída do canal com a amplitude adimensional da corrugação da parede é apresentada. Linhas verticais na cor verde representando a zona afetada pela difusão prevista pela Eq. (5.27) para um canal de placas paralelas é incluída para fins comparativos. Dessa forma, é possível observar que o aumento da amplitude adimensional afeta negativamente a separação dos eletrólitos em relação ao eletrodo para o qual não fora designado. Adicionalmente, resultados obtidos com o uso de análise de elementos finitos com o auxílio do *software* comercial *COMSOL Multiphysics* (Burlington, MA, EUA) são incluídos para a co-validação com os resultados advindos da transformação integral. A concordância é, mais uma vez, excelente na escala gráfica, corroborando a adequação da metodologia empregada.

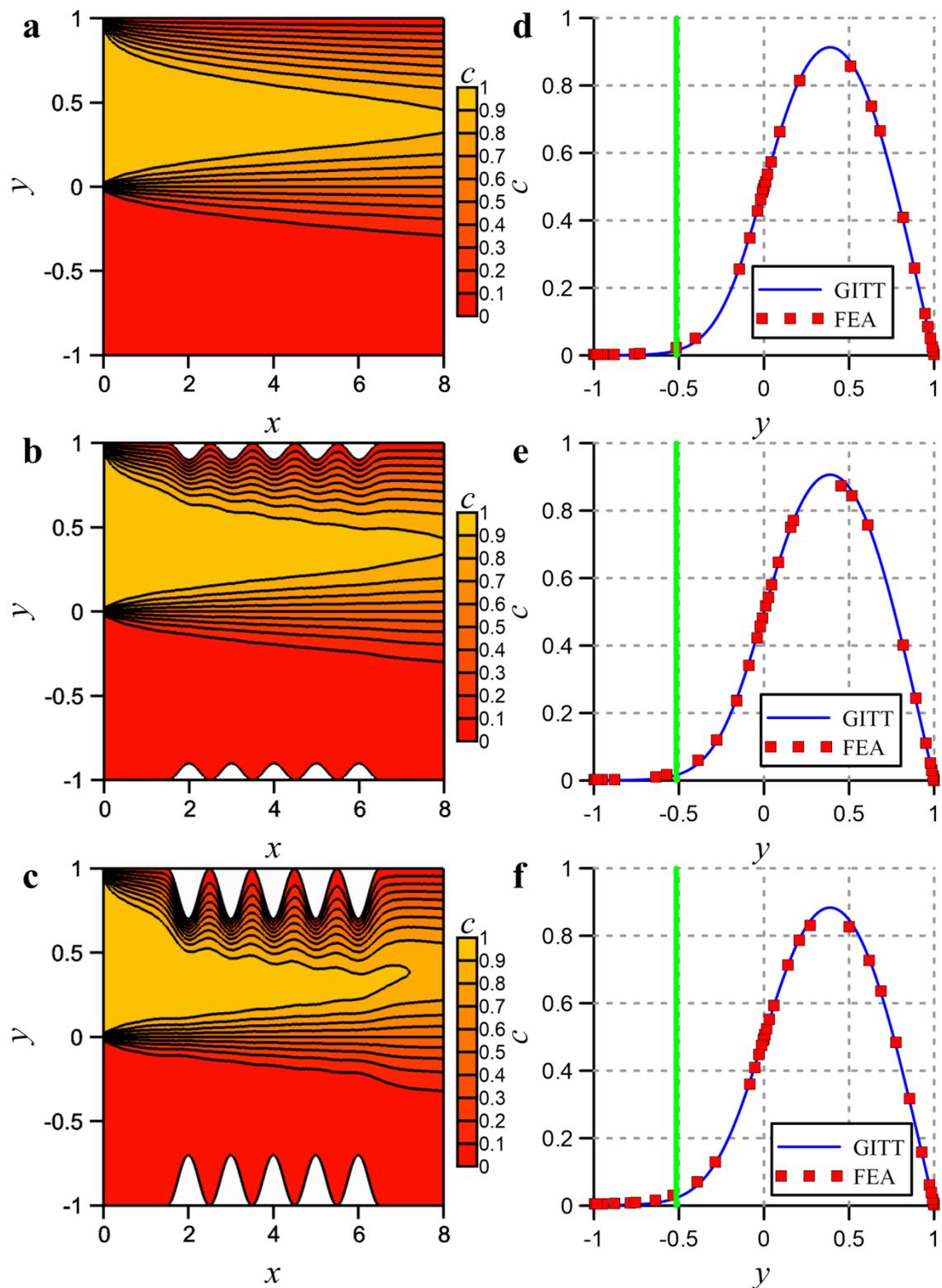


Figura 5-9. Isolinhas de concentração e perfis de concentração na saída do canal para três diferentes amplitudes adimensionais e número de Reynolds igual a 1. Os resultados obtidos com transformação integral denominados como GITT, enquanto os resultados obtidos com o COMSOL são denominados FEA. Isolinhas de concentração: (a) $\alpha = 0$; (b) $\alpha = 0,1$; (c) $\alpha = 0,3$. Perfil de concentração na saída do canal: (d) $\alpha = 0$; (e) $\alpha = 0,1$; (f) $\alpha = 0,3$. Linha vertical em verde representando a posição da isolinha em que a concentração adimensional é igual a 0,01 na saída do canal de acordo com a Eq. (5.27).

A Figura 5-10 apresenta a variação da densidade de corrente limite local com a coordenada horizontal para três números de Reynolds e quatro amplitudes adimensionais diferentes. Os resultados mostrados demonstram um comportamento oscilatório da densidade de corrente limite para canais de placas corrugadas, em oposição de fase com a oscilação da altura do canal, em torno da corrente limite para o caso com placas paralelas ($\alpha = 0$). A amplitude desta oscilação nas curvas de densidade de corrente limite local aumenta com incrementos da amplitude adimensional da corrugação, o que resulta dos ciclos de aceleração e desaceleração do escoamento que podem ser observados nos resultados da seção 4.2.

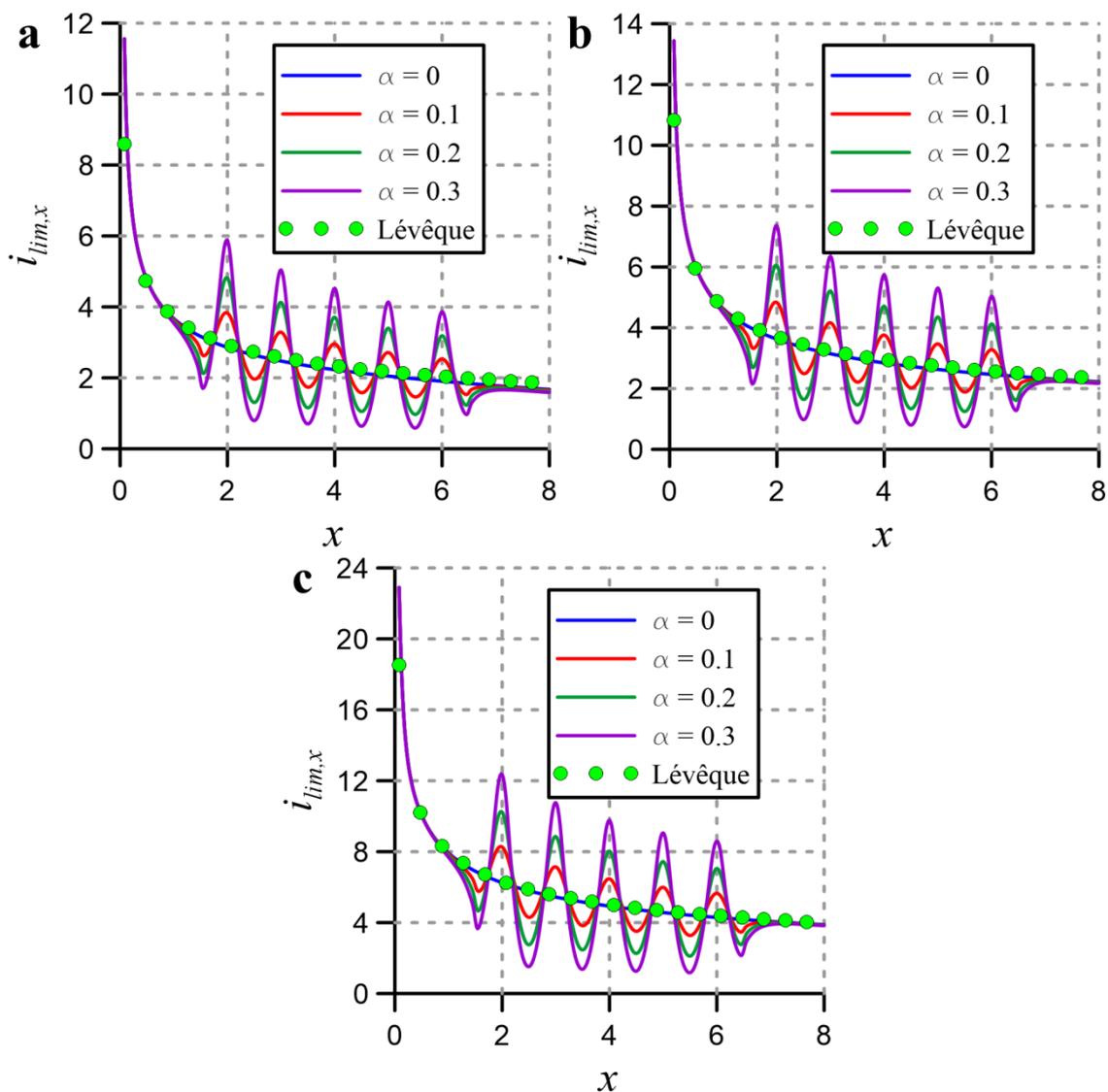


Figura 5-10. Densidade de corrente limite local em função da coordenada horizontal para três números de Reynolds e quatro amplitudes adimensionais diferentes. (a) $Re = 0,5$; (b) $Re = 1$; (c) $Re = 5$.

Resultados para uma bateria de fluxo com canal de placas paralelas conforme previstos pela análise de Lévêque (LÉVÊQUE, 1928) da se  o 5.1.2 são incluídos com símbolos na Figura 5-10. A concordância da densidade de corrente limite local obtida a partir da Eq. (5.18) e aquela advinda da simula  o por transforma  o integral para RFBs com canal de placas paralelas    boa. Ainda assim, desvios maiores estão presentes quanto menor for o número de Reynolds. Este comportamento era esperado, uma vez que, para tempos de residência maiores, ocorre um maior esgotamento de reagentes, o que se desvia das hipóteses assumidas na análise simplificada de camada limite da se  o 5.1. Ainda assim, a constata  o da proximidade entre estes resultados adiciona confiança na capacidade da metodologia desenvolvida em capturar corretamente a fenomenologia envolvida.

A Figura 5-11a mostra a densidade de corrente limite média em fun  o do número de Reynolds para quatro amplitudes adimensionais da corruga  o da parede. O número de Reynolds tem um efeito positivo sobre a densidade de corrente limite média, o que está diretamente relacionado ao aumento dos gradientes de concentra  o na região próxima a parede corrugada superior, observada na Figura 5-8a-c. A amplitude adimensional da corruga  o também afeta positivamente a densidade de corrente limite média para a faixa de número de Reynolds mostrada.

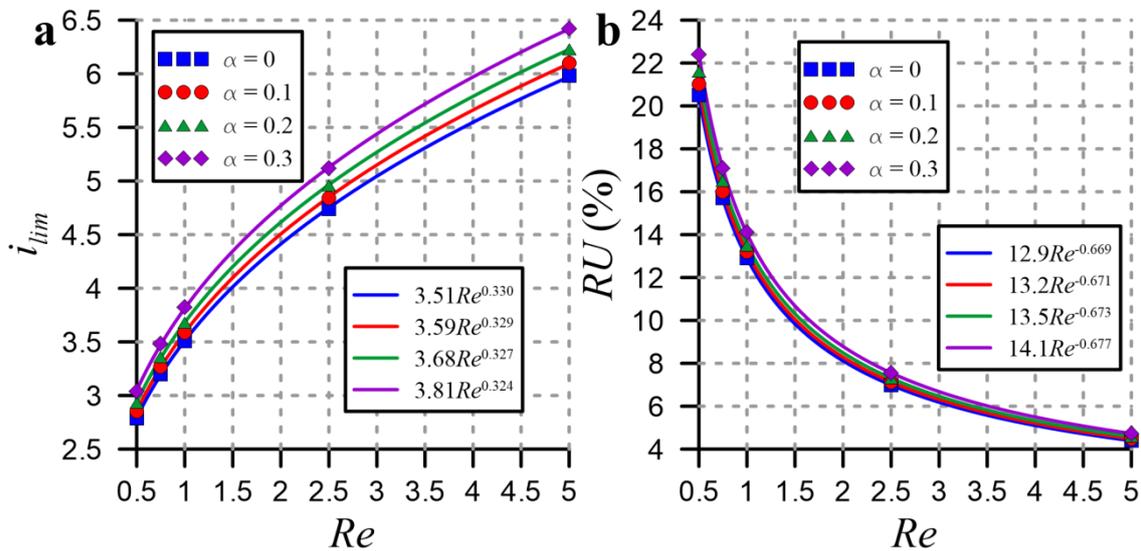


Figura 5-11. Densidade de corrente limite média e conversão de reagentes em fun  o do número de Reynolds para quatro amplitudes adimensionais diferentes. (a) Densidade de corrente limite média; (b) conversão de reagentes. Os símbolos representam resultados obtidos com a simula  o por transforma  o integral e curvas ajustadas a estes dados são incluídas com linhas sólidas.

Para um melhor entendimento dos efeitos da corrugação, curvas são ajustadas aos dados obtidos para a densidade de corrente limite média com simulação por transformação integral. Leis de potência são propostas com base nos resultados obtidos com a análise simplificada de Lévêque da seção 5.1.2. As expressões obtidas com o ajuste de curvas são apresentadas na Figura 5-11a. A partir dessas curvas, é possível ver que o aumento da amplitude da parede corrugada diminui o expoente, sugerindo que, a partir de um determinado número de Reynolds, a amplitude passará a diminuir a densidade de corrente limite média em relação àquela para um canal de placas paralelas. No entanto, os números de Reynolds necessários para a ocorrência de tal inversão são bem altos, da ordem de 10^6 , sendo incompatíveis com a operação de micro-RFBs colaminares. Por outro lado, a constante que multiplica a lei de potência aumenta monotonicamente com a amplitude adimensional, o que compensa as perdas com a diminuição do expoente decorrente da introdução da corrugação na parede da bateria de fluxo.

A Figura 5-11b trata da variação da conversão de reagentes com o número de Reynolds para quatro diferentes valores de amplitude adimensional da corrugação da parede. Todas as curvas apresentadas são monotonicamente decrescentes, o que está de acordo com o menor tempo disponível para as reações na camada catalítica com o aumento do número de Reynolds. Na escala gráfica, aparentemente, apenas ganhos marginais são obtidos com a introdução da corrugação em comparação com RFBs de placas paralelas convencionais, sendo que os ganhos maiores ocorrem nos menores números de Reynolds analisados.

Novamente, os dados obtidos pela simulação por transformação integral para a conversão dos reagentes são ajustados a leis de potência e apresentados na Figura 5-11b. A mesma diminuição paulatina do expoente aplicado ao número de Reynolds nas curvas ajustadas observada na análise da densidade de corrente limite média está presente, o que era esperado pela relação direta entre estas duas quantidades preconizada pela Eq. (5.82). Esta diminuição do expoente poderia tornar o uso da corrugação desvantajoso a partir de um patamar de número de Reynolds. Contudo, da mesma forma como ocorre com a densidade de corrente limite, o número de Reynolds para o qual a corrugação cessa o seu efeito benéfico é bastante alto, fora do escopo de micro-RFBs. Por outro lado, a constante da lei de potência aumenta conforme a amplitude adimensional se torna maior, o que compensa a perda no expoente.

A Tabela 5-6 mostra os efeitos da corrugação sobre a conversão dos reagentes e a zona afetada pela difusão dos eletrólitos em direção ao eletrodo para o qual não foram designados. Para tanto, a tabela compara valores obtidos para uma amplitude nula (placas paralelas) e para uma amplitude adimensional igual a 0,3. O aumento percentual relativo nas quantidades mencionadas também é incluído. O aumento da conversão dos reagentes fica em torno de 8-9%, bem próximo do aumento de área com a introdução da corrugação, que é de 12% para a amplitude adimensional de 0,3. Tal constatação sugere que a maior parte do ganho com a introdução da corrugação decorre do aumento de área de superfície reativa que ela provoca. Ademais, o fato de o ganho na conversão dos reagentes não ser igual ao aumento de área catalítica indica que a oscilação observada nas curvas para a densidade de corrente limite local da Figura 5-10 tem efeito líquido negativo sobre a densidade de corrente limite média e, por conseguinte, sobre a conversão dos reagentes. O tamanho da zona afetada pela difusão das espécies na saída do canal apresenta aumentos de cerca de 10%, porém, se tornando muito maiores para os números de Reynolds mais baixos na faixa analisada. Tal fenômeno pode ser relacionado com as perturbações induzidas pela corrugação no campo de concentração tal qual mostrado na Figura 5-8 e na Figura 5-9. Quando comparados com os resultados para a conversão de reagentes, a corrugação não produz aumento de desempenho suficiente para contrapor o aumento da zona afetada pela difusão por ela provocado. Para números de Reynolds maiores, nos quais o tamanho da zona afetada pela difusão deixa de ser fator limitante, o uso de paredes corrugadas se torna vantajoso.

Tabela 5-6. Avaliação dos efeitos da corrugação sobre a conversão dos reagentes e o tamanho da zona afetada pela difusão das espécies eletroquímicas na saída do canal.

<i>Re</i>	<i>RU</i> (%)			Δ_m		
	$\alpha = 0$	$\alpha = 0,3$	Aumento relativo	$\alpha = 0$	$\alpha = 0,3$	Aumento Relativo
0,5	20,5	22,4	9,3%	-	-	-
0,75	15,7	17,1	8,9%	0,668	0,781	17%
1	12,9	14,1	9,3%	0,560	0,619	11%
2,5	6,98	7,54	8,0%	0,334	0,367	9,9%
5	4,40	4,73	7,5%	0,233	0,256	9,9%

Capítulo 6 - Conclusões

Em um primeiro momento, a estratégia de redução de escala de uma construção típica de uma bateria de fluxo com membrana foi considerada. Neste contexto, uma nova alternativa útil e versátil para a otimização de redes fluídicas com o intuito de solucionar problemas decorrentes da deficiência no transporte de massa foi proposta.

A análise teórica mostrou e quantificou o mecanismo de intensificação do transporte de massa através da regulação do tamanho da constricção nos bocais da geometria com canais de paredes corrugadas. Estas redes fluídicas causaram um aumento de 7x na densidade de corrente limite predita, quando são comparados o caso mais extremo em termos de estreitamento dos bocais com o caso *flow-by*, utilizado como referência.

Os experimentos com baixas concentrações demonstraram uma mudança na escala da corrente limite com o número de Reynolds de $Re_w^{0,33}$ para $Re_w^{0,74}$, indicando uma intensificação significativa do mecanismo de transporte de massa com a introdução da corrugação nos canais. As previsões teóricas se provaram imprecisas, predizendo um aumento de 7x na densidade de corrente limite para a rede fluídica 800-200 em comparação com o caso de referência. Este resultado subestima consideravelmente o aumento de 12x determinado experimentalmente. Experimentos com altas concentrações também foram conduzidos. Uma melhoria abrupta no desempenho com a mudança moderada entre a configuração *flow-by* e as redes fluídicas com canais de paredes corrugadas 600-400 foi observada nas curvas de polarização corrigidas por IR. Uma diminuição da melhoria do transporte de massa progressivamente com o estreitamento dos bocais dos canais com corrugação nas paredes se mostrou presente em todos os casos considerados. Com isso, é possível chegar à conclusão de que prosseguir com o estreitamento dos canais seria pouco efetivo em termos de aumento da densidade de potência produzida pelo dispositivo. As redes fluídicas de canais de paredes corrugadas 800-200 foram capazes de atingir uma das maiores densidades de potência já produzidas, de 1,3 W/cm².

Ao investigar como a densidade de potência líquida varia com a vazão volumétrica, duas principais características foram identificadas. A primeira é o deslocamento da máxima densidade de potência produzida em direção a vazões volumétricas menores com a redução da largura dos bocais. Portanto, um ajuste fino da

máxima densidade de potência é possível. O segundo ponto é o aumento da máxima densidade de potência líquida com o estreitamento dos bocais. Estes achados destacam a relevância da geometria com canais corrugados proposta, por permitir o desenvolvimento de um projeto otimizado para qualquer condição operacional desejada, quando a densidade de potência líquida é o principal parâmetro de desempenho.

Alternativamente, a miniaturização de baterias de fluxo redox com a separação entre os eletrólitos garantida pelo escoamento laminar, eliminando a necessidade da utilização de uma membrana seletiva de íons, foi explorada no decorrer do presente trabalho. A maior dificuldade de projeto envolvida neste tipo de bateria de fluxo gera a necessidade de um melhor entendimento da física do transporte de massa em diversas configurações propostas para estes dispositivos. Três configurações foram tema do trabalho aqui desenvolvido: *flow-by* com canais de placas paralelas e eletrodos sólidos; *flow-by* com canais de placas paralelas e eletrodos porosos; *flow-by* com canais de placas corrugadas.

Antes de prosseguir com a análise do transporte de massa em si, avanços na metodologia de solução escolhida, a Técnica da Transformada Integral Generalizada (GITT), precisaram ser feitos. Uma combinação de uma nova interpretação física para a solução de escoamentos por transformada integral como infinitos vórtices perturbando um escoamento base e a formulação em domínio único para aplicações em meios heterogêneos foi desenvolvida.

Tendo em mente a bateria de fluxo redox sem membrana em configuração *flow-by* como eletrodos porosos, resultados de referência para a situação física de desenvolvimento hidrodinâmico em canais de placas paralelas parcialmente ocupados por meios porosos foram obtidos, e, então, empregados no esforço de co-verificação com resultados de FEA. A argumentação física com a variação dos perfis de velocidade na direção longitudinal ofereceu maiores evidências da robustez e confiabilidade da metodologia proposta para solucionar problemas de escoamento em canais parcialmente ocupados por meios porosos.

O uso de variações abruptas de propriedades físicas para representar as diferentes camadas de materiais no domínio permitiu evitar modelos complicados para o escoamento envolvendo diferentes equações diferenciais parciais acopladas através de suas interfaces comuns. A inclusão de informações acerca da variação abrupta de propriedades em um novo problema de autovalor aqui proposto resultou em altas taxas

de convergência comparáveis àquelas já reportadas para o escoamento de um fluido livre ao longo de um canal de placas paralelas com uma metodologia de solução similar.

O escoamento em um canal de placas corrugadas, compatível com RFBs em configuração *flow-by* com corrugação nas paredes, foi resolvido com a mesma técnica de transformação integral. Porém, empregando um problema de autovalor variável com a coordenada longitudinal. Novamente, uma comparação favorável entre os resultados obtidos por transformação integral e aqueles provenientes da análise por elementos finitos foi realizada, sendo a concordância entre os perfis da componente longitudinal de velocidade, em ambas as direções, perfeita na escala gráfica. Uma avaliação da física do escoamento contida nos resultados obtidos com transformação integral também foi oferecida, adicionando para o esforço de verificação da metodologia e do código desenvolvidos.

O caso mais simples de RFB sem membrana foi analisado com o auxílio da teoria da camada limite e técnicas de solução por similaridade. A configuração *flow-by* com eletrodos sólidos mostrou uma limitação intrínseca da conversão dos reagentes decorrente da relação direta entre a mesma e o tamanho da zona afetada pela difusão das espécies eletroquímicas. A partir da análise, foi possível estabelecer um teto para a conversão de reagentes em 31,2%, o que é baixo para um bom aproveitamento da densidade energética da solução de eletrólitos. A análise da camada limite de esgotamento permitiu estabelecer, por uso da análise assintótica de Lévêque (LÉVÊQUE, 1928), uma escala da densidade de corrente limite com $\sim Re^{1/3}$. Tal escala está de acordo com resultados obtidos experimentalmente para a RFB com membrana em configuração *flow-by*, corroborando a limitação pela difusão naquela situação. Adicionalmente, a análise desenvolvida demonstrou que a miniaturização destes dispositivos tem o efeito de aumentar a densidade de corrente limite dimensional, enquanto a conversão de reagentes e a zona afetada pela difusão são independentes da escala para dispositivos similares.

A análise teórica do transporte de massa para uma bateria de fluxo em configuração *flow-by* com eletrodos porosos em condições de limitação pelo transporte de massa foi conduzida. Novamente, a combinação de uma técnica de transformação integral com a formulação em domínio único foi empregada com sucesso para a solução das equações governantes. O problema de autovalor proposto contendo as propriedades físicas e as características do termo fonte dissipativo e do escoamento completamente desenvolvido permitiram a solução analítica para o caso em que a variação do perfil de

velocidades com a coordenada longitudinal é desconsiderada. Ademais, a condição de desenvolvimento simultâneo do escoamento e do transporte de massa também foi levada em consideração, sendo o problema transformado resultante resolvido numericamente.

A análise da dependência de uma suficiente separação entre o eletrólito e o eletrodo do lado oposto ao que ele é injetado com o número de Reynolds foi realizada. Foi verificado que, para baixos números de Reynolds, a mistura se torna demasiada e o fenômeno de mistura dos potenciais se torna uma realidade. O aumento do número de Reynolds mitiga facilmente este problema ao diminuir o tempo de residência do eletrólito no interior do dispositivo, dificultando a ação da difusão e da convecção transversais. A influência do número de Reynolds sobre a densidade de corrente limite também foi investigada. Um comprimento ótimo do eletrodo, em termos de máxima densidade de corrente obtida, pôde ser identificado. Diferenças expressivas entre os resultados para um escoamento completamente desenvolvido e para o desenvolvimento simultâneo destacam a importância da aplicação do segundo, sobretudo para canais mais curtos. A escala da densidade de corrente limite em sua forma dimensional com o número de Reynolds foi determinada como sendo $\sim Re^{0,41}$.

Os efeitos da variação da espessura relativa do eletrodo também foram avaliados sob o ponto de vista da separação do eletrólito em relação ao eletrodo do lado oposto. Verificou-se a tendência a uma maior presença de eletrólitos em contato com superfícies reativas indevidas quanto maior a proporção do canal ocupada pelo eletrodo poroso. A região menor pela qual o fluido pode escoar livremente leva a um caminho menor a ser percorrido pelos eletrólitos até atingir o meio poroso no lado oposto àquele em que foram injetados. Por sua vez, a análise da densidade de corrente para diferentes espessuras relativas para o eletrodo corroborou a importância de se considerar o desenvolvimento simultâneo do escoamento e do transporte de massa. Para o caso com escoamento completamente desenvolvido, pouca mudança pôde ser observada com a mudança de espessuras relativas do meio poroso, enquanto valores consideravelmente mais altos foram obtidos com o desenvolvimento simultâneo.

A análise da correta separação entre o eletrólito e o eletrodo para o qual não foi designado também foi realizada no âmbito de baterias de fluxo redox em configuração *flow-by* com canal de placas corrugadas. Para as condições investigadas, um número de Reynolds menor ou igual a 0,5 mostrou-se inapropriado para este fim, com o aumento no número de Reynolds gradualmente afastando as espécies eletroquímicas do eletrodo

do lado oposto. Este comportamento se repete para diferentes amplitudes adimensionais da corrugação, sendo a distorção do campo de concentrações identificada com este parâmetro. Os perfis de concentração na saída do canal foram verificados contra resultados obtidos com FEA e a concordância foi boa na escala gráfica, aumentando a confiança na metodologia empregada.

A variação da densidade de corrente limite local também foi investigada, mostrando uma oscilação desta na parte intermediária do canal em oposição de fase com a senóide utilizada na construção da geometria. Tanto o número de Reynolds quanto a amplitude adimensional da corrugação tiveram o efeito de aumentar a amplitude da oscilação da densidade de corrente limite local. A influência do número de Reynolds foi identificada com os ciclos de aceleração e desaceleração do escoamento e com a influência que este comportamento tem na camada limite de esgotamento. A explicação do efeito da amplitude da corrugação passa por argumentos semelhantes.

O aumento da amplitude da corrugação mostrou ter o efeito de diminuir a escala tanto da densidade de corrente limite média quanto da conversão de reagentes com o número de Reynolds, embora o efeito sobre esta última quantidade seja comparativamente menor. Contudo, as constantes de proporcionalidade das leis de potência propostas aumentam de maneira considerável, garantindo que a introdução da corrugação seja vantajosa para toda a faixa de Reynolds no escopo de micro-RFBs. Ademais, uma análise quantitativa demonstrou que um aumento de cerca de 9% na conversão de reagentes é obtida para a maior amplitude testada em comparação com a bateria de fluxo de canal de placas paralelas, o que sugere este aumento seja em grande medida devido ao aumento de área ativa para a ocorrência das reações eletroquímicas. Contudo, os efeitos deletérios que a corrugação tem sobre o tamanho da zona afetada pela difusão das espécies limita a utilização deste tipo de geometria com números de Reynolds baixos, nos quais a ocorrência do fenômeno de mistura de potenciais é muito facilitada pela geometria proposta.

Sugestões para trabalhos futuros passam pela exploração de novas geometrias em baterias de fluxo sem membrana e a subsequente verificação da utilização de reagentes passível de ser obtida com estes dispositivos usando eletrodos sólidos. Uma ampliação da conversão de reagentes em conjunto com uma diminuição na distância entre os eletrodos permitiria grandes ganhos de desempenho, além de permitir uma aplicação de tripla função de RFBs em circuitos eletrônicos com a adição da comunicação entre chips adjacentes a termoregulação e a entrega de energia.

REFERÊNCIAS

- AARON, D.S.S., LIU, Q., TANG, Z., GRIM, G.M.M., PAPANDREW, A.B.B., TURHAN, A., ZAWODZINSKI, T.A.A., e MENCH, M.M.M., “Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture”, *J. Power Sources*, 2012, v. 206, pp. 450-453.
- ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I.A., *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, 1965, new ed., Dover Publications, New York, NY.
- AGRAWAL, H.C., “Heat transfer in laminar flow between parallel plates at small Péclet numbers”, *Appl. sci. Res.*, 1960, v. 9, pp. 177-189.
- AL-FETLAWI, H., SHAH, A.A., e WALSH, F.C., “Non-isothermal modelling of the all-vanadium redox flow battery”, *Electrochim. Acta*, 2009, v. 55, 78-89.
- BARD, A.J., e FAULKNER, L.R., *Electrochemical Methods: fundamentals and applications*, 2001, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY.
- BARROSO, L.A., CLIDARAS, J., e HÖLZLE, U., “The Datacenter as a Computer: an Introduction to the Design of Warehouse-Scale Machines”, *Synth. Lect. Comput. Archit.*, 2013, v. 8, pp. 1-154.
- BAZYLAK, A., SINTON, D., e DJILALI, N., “Improved fuel utilization in microfluidic fuel cells: A computational study”, *Journal of Power Sources*, 2005, v. 143, pp. 57-66.
- BEAVERS, G.S., e JOSEPH, D.D., “Boundary conditions at a naturally permeable wall”, *J. Fluid Mech.*, 1967, v. 30, pp. 197-207.
- BECKER, J., FLÜCKIGER, R., REUM, M., BÜCHI, F.N., MARONE, F., e STAMPANONI, M., “Determination of Material Properties of Gas Diffusion Layers: Experiments and Simulations Using Phase Contrast Tomographic Microscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, v. 156, pp. B1175-B1181.

- BHATTARAI, A., WAI, N., SCHWEISS, R., WHITEHEAD, A., LIM, T.M., e HNG, H.H., “Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow batteries”, *J. Power Sources*, 2017, v. 341, pp. 83-90.
- BOLIVAR, M.A.H, COTTA, R.M., e LAGE, P.L.C., “Integral transform solution of the laminar thermal boundary layer problem for flow past two-dimensional and axisymmetric bodies”, *Numer. Heat Transf. Part A Appl.*, 1998, v. 33, pp. 779-797.
- BRAFF, W.A., BAZANT, M.Z., e BUIE, C.R., “Membrane-less hydrogen bromine flow battery”, *Nat. Comm.*, 2013a, v. 4, pp. 1-6.
- BRAFF, W.A., BAZANT, M.Z., e BUIE, C.R., “Boundary layer analysis of membraneless electrochemical cells”, *J. Electrochem. Soc.*, 2013b, v. 160, pp. A2056-A2063.
- BRINKMAN, H.C., “A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles”, *App. Sci. Res.*, 1949, v. A1, pp. 27-34.
- BRUGGEMAN, D.A.G., “Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen”, *Ann. Phys.*, 1935, v. 416, pp. 636-664.
- CARVALHO, T.M.B., COTTA, R.M., e MIKHAILOV, M.D., “Flow development in entrance region of ducts”, *Commun. Numer. Methods Eng.*, 1993, v. 9, pp. 503-509.
- CASTELLÕES, F.V., QUARESMA, J.N.N., e COTTA, R.M., “Convective heat transfer enhancement in low Reynolds number flows with wavy walls”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2010, v. 53, pp. 2022-2034.
- CHAMLALA, B.R., SOUNDAPPAN, T., FISHER, G., ANSTEY, M., VISWANATHAN, V.V., e PERRY, M.L., “Redox Flow Batteries: An Engineering Perspective”, *Proceedings of the IEEE*, 2014, v. 102, pp. 976-999.

- CHEN, Q., GERHARDT, M.R., HARTLE, L., e AZIZ, M.J., “A quinone-bromide flow battery with 1 W/cm² power density”, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, v. 163, pp. A5010-A5013.
- CHOBAN, E.R., MARKOSKI, L.J., WIECKOWSKI, A., e KENIS, P.J.A., “Microfluidic fuel cell based on laminar flow”, *J. Power Sources*, 2004, v. 128, pp. 54-60.
- CHOBAN, E.R., WASZCZUK, P., e KENIS, P.J.A., “Characterization of limiting factors in laminar flow-based membraneless microfuel cells”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, v. 8, pp. A348-A352.
- CHU, S., e MAJUMDAR, A., “Opportunities and challenges for a sustainable energy future”, *Nature*, 2012, v. 488, pp. 294-303.
- COHEN, J.L., WESTLY, D.A., PECHENIK, A., e ABRUÑA, H.D., “Fabrication and preliminary testing of a planar membraneless microchannel fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 2005a, v. 139, pp. 96-105.
- COHEN, J.L., VOLPE, D.J., WESTLY, D.A., PECHENIK, A., e ABRUÑA, H.D., “A Dual Electrolyte H₂/O₂ Planar Membraneless Microchannel Fuel Cell System with Open Circuit Potentials in excess of 1.4 V”, *Langmuir*, 2005b, v. 21, pp. 3544-3550.
- COTTA, R.M., *Integral Transforms in Computational Heat and Fluid Flow*, 1993, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, FL.
- COTTA, R.M., e MIKHAILOV, M.D., *Heat Conduction: Lumped Analysis, Integral Transforms, Symbolic Computation*, 1997, 1st ed., Wiley Interscience, Chichester, UK.
- COTTA, R.M., *The Integral Transform Method in Thermal, Fluid Sciences and Engineering*, 1998, 1st ed., Begell House, New York, NY.
- COTTA, R.M., KNUPP, D.C., e NAVEIRA-COTTA, C.P., *Analytical Heat and Fluid Flow in Microchannels and Microsystems*, 2016, 1st ed., Springer, New York, NY.

- DA MOTA, N., FINKELSTEIN, D.A., KIRTLAND, J.D., RODRIGUEZ, C.A., STROOCK, A.D., e ABRUÑA, H.D., “Membraneless, room-temperature, direct borohydride/cerium fuel cell with power density of over 0.25 W/cm²”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134, pp. 6076-6079.
- DARLING, R.M., e PERRY, M.L., “The influence of electrode and channel configurations on flow battery performance”, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, v. 161, pp. A1381-A1387.
- DENNISON, C.R., AGAR, E., AKUZUM, B., e KUMBUR, E.C., “Enhancing mass transport in redox flow batteries by tailoring flow field and electrode design”, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, v. 163, pp. A5163-A5169.
- ELGAMMAL, R.A., TANG, Z., SUN, C.-N., LAWTON, J., e ZAWODZINSKI, T.A., “Species uptake and mass transport in membranes for vanadium redox flow batteries”, *Electrochim. Acta*, 2017, v. 237, pp. 1-11.
- FEDKIW, P.S., e WATTS, R.W., “A mathematical model for Iron/Chromium redox battery”, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, v. 131, pp. 701-709.
- FERRIGNO, R., STROOCK, A.D., CLARK, T.D., MAYER, M., e WHITESIDES, G.M., “Membraneless vanadium redox fuel cell using laminar flow”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, v. 124, pp. 12930-12931.
- GERHARDT, M.R., WONG, A.A., e AZIZ, M.J., “The effect of interdigitated channel and land dimensions on flow cell performance”, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, v. 165, pp. A2625-A2643.
- GINER, J., SWETTE, L., e CAHILL, K., NASA TM-19760, National Aeronautics and Space Administration, U.S. Department of Energy, 1978.
- GOULET, M., e KJEANG, E., “Co-laminar flow cells for electrochemical energy conversion”, *J. Power Sources*, 2014, v. 260, pp. 186-196.
- GOULET, M., HABISCH, A., e KJEANG, E., “*In Situ* Enhancement of Flow-through Porous Electrodes with Carbon Nanotubes via Flowing Deposition”, *Electrochim. Acta*, 2016, v. 206, pp. 36-44.

- GOULET, M., IBRAHIM, O.A., KIM, W.H.J., e KJEANG, E., “Maximizing the power density of aqueous electrochemical flow cells with *in operando* deposition”, *J. Power Sources*, 2017, v. 339, pp. 80-85.
- GOVINDAN, S., WANG, D., SIVASUBRAMANIAM, A., e URGAONKAR, B., “Leveraging stored energy for handling power emergencies in aggressively provisioned datacenters”, *ACM SIGPLAN Not.*, 2012, v. 47, pp. 75-86.
- GOYEAU, B., LHULLIER, D., GOBIN, D., e VELARDE, M.G., “Momentum transport at a fluid-porous interface”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2003, v. 46, pp. 4071-4081.
- HIRATA, S.C., GOYEAU, B., GOBIN, D., e COTTA, R.M., “Stability of natural convection in superposed fluid and porous layers using integral transforms”, *Numer. Heat Transfer Part B Fundam.*, 2006, v. 50, pp. 409-424.
- HIRATA, S.C., GOYEAU, B., GOBIN, D., CARR, M., e COTTA, R.M., “Linear stability of natural convection in superposed fluid and porous layers: influence of the interfacial modelling”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2007, v. 50, pp. 1356-1367.
- HIRATA, S.C., GOYEAU, B., GOBIN, D., CHANDESIRIS, M., e JAMET, D., “Stability of natural convection in superposed fluid and porous layers: equivalence of the one- and two-domain approaches”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2009, v. 52, pp. 533-536.
- HOUSER, J., PEZESHKI, A., CLEMENT, J.T., AARON, D., e MENCH, M.M., “Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries”, *J. Power Sources*, 2017, v. 351, pp. 96-105.
- HUDKINS, J.R., WHEELER, D.G., PEÑA, B., e BERLINGUETTE, C.P., “Rapid prototyping of electrolyzer flow field plates”, *Energy Environ. Sci.*, 2016, v. 9, pp. 3417-3423.
- HUSKINSON, B., MARSHAK, M.P., SUH, C., ER, S., GERHARDT, M.R., GALVIN, C.J., CHEN, X., ASPURU-GUZI, A., GORDON, R.G., e AZIZ, M.J., “A

metal-free organic-inorganic aqueous flow battery”, *Nature*, 2014, v. 505, pp. 195-198.

IBRAHIM, O.A., GOULET, M.A., e KJEANG, E., “In-situ characterization of symmetric dual-pass architecture of microfluidic co-laminar flow cells”, *Electrochim. Acta*, 2016, v. 187, pp. 277-285.

ISMAGILOV, R.F., STROOCK, A.D., KENIS, P.J.A., WHITESIDES, G.M., e STONE, H.A., “Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels”, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, v. 76, pp. 2376-2378.

JANOSCHKA, T., MARTIN, N., MARTIN, U., FRIEBE, C., MORGENSTERN, S., HILLER, H., HAGER, M.D., e SCHUBERT, U.S., “An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe and low-cost materials”, *Nature*, 2015, v. 527, pp. 78-81.

JYOTHI-LOTHA, T., e JAYANTI, S., “Ex-situ experimental studies on serpentine flow field design for redox flow battery systems”, *J. Power Sources*, 2014, v. 248, pp. 140-146.

KATSAK, W., LE, K., NGUYEN, T.D., BIANCHINI, R., e GOIRI, I., “Parasol and GreenSwitch: Managing Datacenters Powered by Renewable Energy”, *SIGARCH Comput. Arch. News*, 2013, v. 41, pp. 51-64.

KE, X., ALEXANDER, J.I.D., PRAHL, J.M., e SAVINELL, R.F., “Flow distribution and maximum current density studies in redox flow batteries with a single passage of the serpentine flow channel”, *J. Power Sources*, 2014, v. 270, pp. 646-657.

KJEANG, E., MICHEL, R., HARRINGTON, D.A., DJILALI, N., e SINTON, D., “A microfluidic fuel cell with flow-through porous electrodes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, v. 130, pp. 4000-4006.

KNUPP, D.C., NAVEIRA-COTTA, C.P., e COTTA, R.M., “Theoretical analysis of conjugated heat transfer with a single domain formulation and integral transforms”, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 2012, v. 39, pp. 355-362.

- KNUPP, D.C., COTTA, R.M., e NAVEIRA-COTTA, C.P., “Heat transfer in microchannels with upstream-downstream regions coupling and wall conjugation effects”, *Numer. Heat Transfer Part B Fundam.*, 2013a, v. 64, pp. 365-387.
- KNUPP, D.C., NAVEIRA-COTTA, C.P., e COTTA, R.M., “Conjugated convection-conduction analysis in microchannels with axial diffusion effects and a single domain formulation”, *J. Heat Transfer*, 2013b, v. 135, pp. 91401.
- KNUPP, D.C., NAVEIRA-COTTA, C.P., e COTTA, R.M., “Theoretical-experimental analysis of conjugated heat transfer in nanocomposite heat spreaders with multiple microchannels”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2014, v. 74, pp. 306-318.
- KNUPP, D.C., COTTA, R.M., NAVEIRA-COTTA, C.P., e KAKAÇ, S., “Transient conjugated heat transfer in microchannels: integral transforms with single domain formulation”, *Int. J. Therm. Sci.*, 2015a, v. 88, pp. 248-257.
- KNUPP, D.C., COTTA, R.M., e NAVEIRA-COTTA, C.P., “Fluid flow and conjugated heat transfer in arbitrarily shaped channels via single domain formulation and integral transforms”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2015b, v. 82, pp. 479-489.
- KRISHNAMURTHY, D., JOHANSSON, E.O., LEE, J.W., e KJEANG, E., “Computational modeling of microfluidic fuel cells with flow-through porous electrodes”, *J. Power Sources*, 2011, v. 196, pp. 10019-10031.
- KUMAR, S., e JAYANTI, S., “Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow battery”, *J. Power Sources*, 2016, v. 307, pp. 782-787.
- LARCHER, D, e TARASCON, J.M., “Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage”, *Nat. Chem.*, 2015, v. 7, pp. 19-29.
- LEAL, M.A., MACHADO, H.A., e COTTA, R.M., “Integral transform solutions of transient natural convection in enclosures with variable fluid properties”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2000, v. 43, pp. 3977-3990.
- LEE, J.W., GOULET, M.A., e KJEANG, E., “Microfluidic redox battery”, *Lab Chip*, 2013, v. 13, pp. 2504-2507.

- LEE, J.W., e KJEANG, E., “Nanofluidic fuel cell”, *J. Power Sources*, 2013, v. 242, pp. 472-477.
- LÉVÊQUE, A., “Les Lois de la Transmission de Chaleur par Convection”, *Annales des Mines*, 1928, v. 13, pp. 284-287.
- LIMA, G.G.C., SANTOS, C.A.C., HAAG, A., e COTTA, R.M., “Integral transform solution of internal flow problems based on Navier-Stokes equations and primitive variables formulation”, *Int. J. Num. Meth. Eng.*, 2007, v. 69, pp. 544-561.
- LIMA, J.A., PEREZ-GUERRERO, J.S., e COTTA, R.M., “Hybrid solution of the averaged Navier-Stokes equations for turbulent flow”, *Computational Mechanics*, 1997, v. 19, pp. 297-307.
- LIN, K., CHEN, Q., GERHARDT, M.R., TONG, L., KIM, S.B., EISENACH, L., VALLE, A.W., HARDEE, D., GORDON, R.G., AZIZ, M.J., e MARSHAK, M.P., “Alkaline quinone flow battery”, *Science*, 2015, v. 349, pp. 1529-1532.
- LISBOA, K.M., MARSCHEWSKI, J., EBEJER, N., RUCH, P., COTTA, R.M., MICHEL, B., e POULIKAKOS, D., “Mass transport enhancement in redox flow batteries with corrugated fluidic networks”, *J. Power Sources*, 2017, v. 359, pp. 322–331.
- LISBOA, K.M., e COTTA, R.M., “Hybrid integral transforms for flow development in ducts partially filled with porous media”, *Proc. R. Soc. A*, 2018a, v. 474, pp. 20170637.
- LISBOA, K.M., e COTTA, R.M., “On the mass transport in membraneless flow batteries with flow-by configuration”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2018b, v. 122, pp. 954-966.
- LISBOA, K.M., SU, J., e COTTA, R.M., “Single domain integral transform analysis of natural convection in cavities partially filled with heat generating porous medium”, *Numer. Heat Transfer Part A Appl.*, 2018, v. 74, pp. 1068-1086.

- LISBOA, K.M., SU, J., e COTTA, R.M., “Vector eigenfunction expansion in the integral transform solution of transient natural convection”, *Int. J. Numer. Methods Heat & Fluid Flow*, 2019, aceito para publicação.
- LIU, Q.H., GRIM, G.M., PAPANDREW, A.B., TURHAN, A., ZAWODZINSKI, T.A., e MENCH, M.M., “High performance vanadium redox flow batteries with optimized electrode configuration and membrane selection”, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, v. 159, pp. A1246-A1252.
- MACHADO, H.A., e COTTA, R.M., “Integral transform method for boundary layer equations in simultaneous heat and fluid flow problems”, *Int. J. Num. Meth. Heat Fluid Flow*, 1995, v. 5, pp. 225-237.
- MARSCHEWSKI, J., BRENNER, L., EBEJER, N., RUCH, P., MICHEL, B., e POULIKAKOS, D., “3D-printed fluidic networks for higher power density heat-managing miniaturized redox flow batteries”, *Energy Environ. Sci.*, 2017a, v. 10, pp. 780-787.
- MARSCHEWSKI, J., JUNG, S., RUCH, P., PRASAD, N., MAZZOTTI, S., MICHEL, B., e POULIKAKOS, D., “Mixing with herringbone-inspired microstructures: overcoming the diffusion limit in co-laminar microfluidic devices”, *Lab Chip*, 2015, v. 15, pp. 1923-1933.
- MARSCHEWSKI, J., RUCH, P., EBEJER, N., HUERTA-KANAN, O., LHERMITTE, G., CABROL, Q., MICHEL, B., e POULIKAKOS, D., “On the mass transfer performance enhancement of membraneless redox flow cells with mixing promoters”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2017b, v. 106, pp. 884-894.
- MATT, C.F.T., QUARESMA, J.N.N., e COTTA, R.M., “Analysis of magnetohydrodynamic natural convection in closed cavities through integral transforms”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2017, v. 113, pp. 502-513.
- MIKHAILOV, M.D., e COTTA, R.M., “Mixed symbolic-numerical computation of convective heat transfer with slip flow in microchannels”, *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 2005, v. 32, pp. 341-348.

- MIKHAILOV, M.D., e OZISIK, M.N., *Unified Analysis and Solutions of Heat and Mass Diffusion*, 1994, 2nd ed., Dover Publications, New York, NY.
- NEALE, G., e NADER, W., “Practical significance of Brinkman extension of Darcy’s law: coupled parallel flows within a channel and a boundary porous medium”, *Can. J. Chem. Eng.*, 1974, v. 52, pp. 472-478.
- NIELD, D.A., “Onset of convection in a fluid layer overlying a layer of a porous medium”, *J. Fluid Mech.*, 1977, v. 81, pp. 513-522.
- NOACK, J., ROZNYATOVSKAYA, N., HERR, T., e FISCHER, P., “The Chemistry of Redox-Flow Batteries”, *Angew. Chemie – Int. Ed.*, 2015, v. 54, pp. 9776-9809.
- OCHOA-TAPIA, J.A., e WHITAKER, S., “Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homogeneous fluid – I. Theoretical development”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1995a, v. 38, pp. 2635-2646.
- OCHOA-TAPIA, J.A., e WHITAKER, S., “Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homogeneous fluid – II. Comparison with experiment”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1995b, v. 38, pp. 2647-2655.
- PAN, F., e WANG, Q., “Redox species of redox flow batteries: A review”, *Molecules*, 2015, v. 20, pp. 20499-20517.
- PEREIRA, L.M., PEREZ-GUERRERO, J.S., e COTTA, R.M., “Integral transformation of the Navier-Stokes equations in cylindrical geometry”, *Computational Mechanics*, 1998, v. 21, pp. 60-70.
- PEREYRA, V., “PASVA3: An adaptive finite-difference FORTRAN program for first order nonlinear, ordinary boundary value problems”, *Lec. Notes in Comp. Sci.*, 1979, v. 76, pp. 67-88.
- PEREZ-GUERRERO, J.S., e COTTA, R.M., “Integral transform solution for the lid-driven cavity flow problem in streamfunction-only formulation”, *Int. J. Num. Meth. Fluids*, 1992, v. 15, pp. 399-409.

- PEREZ-GUERRERO, J.S., e COTTA, R.M., “Integral transform solution of developing laminar duct flow in Navier-Stokes formulation”, *Int. J. Num. Meth. Fluids*, 1995, v. 20, pp. 1203-1213.
- PEREZ-GUERRERO, J.S., QUARESMA, J.N.N., e COTTA, R.M., “Simulation of laminar flow inside ducts of irregular geometry using integral transforms”, *Computational Mechanics*, 2000, v. 25, pp. 413-420.
- PERRY, M.L., DARLING, R.M., e ZAFFOU, R., “High power density redox flow battery cells”, *ECS Trans.*, 2013, v. 53, pp. 7-16.
- PERRY, M.L., e WEBER, A.Z., “Advanced redox-flow batteries: a perspective”, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, v. 163, pp. A5064-A5067.
- POISEUILLE, J.L., *Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres*, 1844, Imprimerie Royale.
- POULIKAKOS, D., e KAZMIERCZAK, M., “Forced convection in a duct partially filled with a porous material”, *J. Heat Transfer*, 1987, v. 109, pp. 653-662.
- POULIKAKOS, D., BEJAN, A., SELIMOS, B., e BLAKE, K.R., “High Rayleigh number in a fluid overlying a porous bed”, *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 1986, v. 7, pp. 109-116.
- QUARESMA, J.N.N., e COTTA, R.M., “Integral transform method for the Navier-Stokes equations in steady three-dimensional flow”, *Proc. of the 10th ISTP – Int. Symp. on Transport Phenomena*, 1997, Kyoto, Japan, pp. 281-287.
- QUARTAPELLE, L., e NAPOLITANO, M., “A method for solving the factorized vorticity-stream function equations by Finite Elements”, *Int. J. Num. Meth. Fluids*, 1984, v. 4, pp. 109-125.
- RUCH, P., BRUNSCHWILER, T., ESCHER, W., PAREDES, S., e MICHEL, B., “Toward five-dimensional scaling: how density improves efficiency in future computers”, *IBM J. Res. Dev.*, 2011, v. 55, pp. 15:1-15:13.

- SAAD, Y., e SCHULTZ, M.H., “GMRES: A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems”, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 1986, v. 7, pp. 856-869.
- SCAMMAN, D.P., READE, G.W., e ROBERTS, E.P.L., “Numerical modelling of a bromide-polysulphide redox flow battery: Part 1: Modelling approach and validation for a pilot-scale system”, *J. Power Sources*, 2009, v. 189, pp. 1220-1230.
- SCAMMAN, D.P., READE, G.W., e ROBERTS, E.P.L., “Numerical modelling of a bromide-polysulphide redox flow battery. Part 2: Evaluation of a utility-scale system”, *J. Power Sources*, 2009, v. 189, pp. 1231-1239.
- SCHLICHTING, H., *Boundary-Layer Theory*, 1979, 7th ed., McGraw-Hill, New York, NY.
- SCHMAL, D., VAN ERKEL, J., VAN DUIN, P.J., “Mass transfer at carbon fibre electrodes”, *J. Appl. Electrochem.*, 1986, v. 16, pp. 422-430.
- SCIBONA, G., FABIANI, C., e SCUPPA, B., “Electrochemical behaviour of nafion type membrane”, *J. Memb. Sci.*, 1983, v. 16, pp. 37-50.
- SHAH, A.A., WATT-SMITH, M.J., e WALSH, F.C., “A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species”, *Electrochim. Acta*, 2008, v. 53, pp. 8087-8100.
- SHAMPINE, L.F., MUIR, P.H., e XU, H., “A user-friendly Fortran BVP solver”, *J. Numer. Anal. Ind. Appl. Math.*, 2006, v. 1, pp. 201-217.
- SILVA, R.L., QUARESMA, J.N.N., SANTOS, C.A.C., e COTTA, R.M., “Integral transforms solution for flow development in wavy wall ducts”, *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow*, 2011, v. 21, pp. 219-243.
- SINGH, S.N., “Heat transfer by laminar flow in a cylindrical tube”, *Appl. sci. Res.*, 1958, v. 7, pp. 325-340.
- SKYLLAS-KAZACOS, M., e GROSSMITH, F., “Efficient Vanadium Redox Flow Cell”, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, v. 134, pp. 2950-2953.

- SOUZA, J.R.B., LISBOA, K.M., ALLAHYARZADEH, A.B., ANDRADE, G.J.A., LOUREIRO, J.B.R., NAVEIRA-COTTA, C.P., FREIRE, A.P.S., ORLANDE, H.R.B., SILVA, G.A.L., e COTTA, R.M., “Thermal analysis of anti-icing systems in aeronautical velocity sensors and structures”, *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, 2016, v. 38, pp. 1489-1509.
- SPHAIER, L.A., e COTTA, R.M., “Integral transform analysis of multidimensional eigenvalue problems within irregular domains”, *Numer. Heat Transfer Part B Fundam.*, 2000, 38, pp. 157-175.
- STEPHAN, A., BATTKE, B., BEUSE, M.D., CLAUSDEINKEN, J.H., e SCHMIDT, T.S., “Limiting the public cost of stationary battery development by combining applications”, *Nat. Energy*, 2016, v. 1, pp. 16079.
- STROOCK, A.D., DERTINGER, S.K.W., AJDARI, A., MEZIC, I., STONE, H.A., e WHITESIDES, G.M., “Chaotic mixers for microchannels”, *Science*, 2002, v. 295, pp. 647-651.
- SUSS, M.E., CONFORTI, K., GILSON, L., BUIE, C.R., e BAZANT, M.Z., “Membraneless flow battery leveraging flow-through heterogeneous porous media for improved power density and reduced crossover”, *RSC Adv.*, 2016, v. 6, pp. 100209-100213.
- THALLER, L.H., NASA TM-79143, National Aeronautics and Space Administration, U.S. Department of Energy, 1979.
- TRAINHAM, J.A., e NEWMAN, J., “A comparison between flow-through and flow-by porous electrodes for redox energy storage”, *Electrochim. Acta*, 1981, v. 26, pp. 455-469.
- WANG, C.-C., e CHEN, C.-K., “Forced convection in a wavy-wall channel”, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2002, v. 45, pp. 2587-2595.
- WANG, W., LUO, Q., LI, B., WEI, X., LI, L., e YANG, Z., “Recent progress in redox flow battery research and development”, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, v. 23, pp. 970-986.

- WEBER, A.Z., MENCH, M.M., MEYERS, J.P., ROSS, P.N., GOSTICK, J.T., e LIU, Q., “Redox flow batteries: a review”, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, v. 41, pp. 1137-1164.
- WHITAKER, S., “Flow in Porous Media I: A Theoretical Derivation of Darcy’s Law”, *J. Porous Media*, 1986, v. 1, pp. 3-25.
- WHITE, F.M., *Viscous Fluid Flow*, 2006, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY.
- WOLFRAM, *Wolfram Mathematica*, 2016, v. 10.4.
- WON, S., OH, K., e JU, H., “Numerical studies of carbon paper-based vanadium redox flow batteries”, *Electrochim. Acta*, 2016, v. 201, pp. 286-299.
- XU, Q., ZHAO, T.S., e LEUNG, P.K., “Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries”, *Applied Energy*, 2013, v. 105, pp. 47-56.
- YOON, S.K., FICHTL, G.W., e KENIS, P.J.A., “Active control of the depletion boundary layers in microfluidic electrochemical reactors”, *Lab Chip*, 2006, v. 6, pp. 1516.
- YEO, R.S., MCBREEN, J., KISSEL, G., KULESA, F., e SRINIVASAN, S., “Perfluorosulphonic acid (Nafion) membrane as a separator for an advanced alkaline water electrolyser”, *J. Appl. Electrochem.*, 1980, v. 10, pp. 741-747.