

5 Discretização do Modelo

O problema macroscópico do inchamento da resina é fortemente dependente dos problemas locais, por tanto a simulação numérica do inchamento requer solução do sistema de equações diferenciais postulados na escala microscópica. Para tanto, é necessário a utilização de uma técnica de discretização na resolução do problema de Poisson-Boltzmann. Neste capítulo apresentamos a formulação variacional do problema de Poisson-Boltzmann e efetuamos a linearização da equação diferencial não linear utilizando o método de Newton-Raphson. Em seguida discretizamos o problema linearizado e derivamos a sua solução aproximada fazendo uso do Método de Elementos Finitos (Galerkin). Finalmente particularizamos a solução do problema para o caso em que a geometria da microestrutura periódica é constituída por placas planas paralelas.

5.1 Formulação Variacional

Com o intuito de reformular o problema de Poisson-Boltzmann na forma fraca, partimos da formulação forte (4-105) postulado numa célula periódica genérica. Para simplificar a notação denotamos $\Psi^0 = \Psi$ e $\sigma^0 = \sigma$, e expressamos convenientemente o potencial elétrico na forma adimensionalizada $\Psi^* = F\Psi/RT$. Invocando a expressão (4-12) para o comprimento de Debye $L_D = (\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 RT / 2F^2 C_b)^{1/2}$, reescrevemos o problema de Poisson-Boltzmann no domínio do fluido na forma adimensional como:

$$\Delta_{\mathbf{y}} \Psi^* = \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \sinh(\Psi^*) \quad \text{em } Y_f \quad (5-1)$$

Sujeito à condição de contorno de Neumann na interface sólido-fluido:

$$\nabla_{\mathbf{y}} \Psi^* \cdot \mathbf{n} = \frac{F\sigma}{RT\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \quad \text{sobre } \partial Y_{sf} \quad (5-2)$$

Invocando a equação (4-109) descrevemos a densidade superficial de carga σ em função do potencial zeta adimensional ζ^* na interface sólido-fluido ∂Y_{sf} , de maneira que:

$$\sigma = -\frac{FCTC}{As} \left[\frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}) \exp(-\zeta^*)} \right] \quad (5-3)$$

Assumindo Ψ e $\sigma = \sigma(\zeta^*)$ suficientemente regular, a formulação variacional associada ao problema forte (5-1)-(5-2) consiste em determinar $\Psi^* \in U$ tal que:

$$\int_{Y_f} w \left[\Delta_{\mathbf{y}} \Psi^* - \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \sinh(\Psi^*) \right] d\mathbf{y} = 0 \quad \forall w \in V \quad (5-4)$$

onde w é a função peso. Por sua vez, U e V são espaços de Hilbert $H^1(Y_f)$ correspondentes às funções teste e peso respectivamente definido como:

$$H^1(Y_f) = \{w ; w \in L^2(Y_f) \text{ e } \nabla_{\mathbf{y}} w \in L^2(Y_f)\} \quad (5-5)$$

onde $L^2(Y_f)$ corresponde ao espaço de funções escalares de quadrado integrável munido do produto interno:

$$L^2(Y_f) = \left\{ w ; (w, w) = \int_{Y_f} w^2 d\mathbf{y} < \infty \right\} \quad (5-6)$$

Uma vez definidos os espaços das funções Ψ^* e w , integrando (5-4) por partes obtemos:

$$\int_{Y_f} \left[\nabla_{\mathbf{y}} w \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^* + w \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \sinh(\Psi^*) \right] d\mathbf{y} - \int_{\partial Y} (w \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^*) \cdot \mathbf{n} d\mathbf{y} = 0 \quad (5-7)$$

Assumimos ∂Y a fronteira da célula periódica constituída pela interface sólido-fluido ∂Y_{sf} e pela fronteira exterior da célula ∂Y_c (ver Figura (4.4)) tal que $\partial Y = \partial Y_{sf} \cup \partial Y_c$. Usando a condição de contorno de Neumann (5-2) e invocando a hipótese de periodicidade no contorno da célula periódica ∂Y_c , obtemos a forma fraca do problema de Poisson-Boltzmann:

$$\int_{Y_f} \left[\nabla_{\mathbf{y}} w \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^* + w \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \sinh(\Psi^*) \right] d\mathbf{y} - \int_{\partial Y_{sf}} w \frac{F\sigma(\zeta^*)}{RT\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} d\mathbf{y} = 0 \quad (5-8)$$

Na formulação integral (5-8) observamos a não linearidade da função Ψ^* no termo do seno hiperbólico e na condição de contorno de Neumann onde $\sigma(\zeta^*)$ é dada por (5-3). Para a resolução numérica do problema, propomos a linearização e posterior resolução na forma iterativa através do Método de

Newton-Raphson como descrito a seguir.

5.2

Método de Newton-Raphson

Para a linearização da forma fraca do problema de Poisson-Boltzmann (5-8), definimos nossa função objetivo não linear $F(\Psi^*)$, dada por:

$$F(\Psi^*) = \int_{Y_f} \left[\nabla_{\mathbf{y}} w \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^* + w \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \sinh(\Psi^*) \right] d\mathbf{y} - \int_{\partial Y_{sf}} w \frac{F\sigma(\zeta^*)}{RT\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} d\mathbf{y} = 0 \quad (5-9)$$

Denotando k o índice de iteração do método de Newton e desenvolvendo $F(\Psi^*)$ em série de Taylor em torno ao ponto Ψ^{*k+1} próximo à raiz temos:

$$F(\Psi^{*k+1}) = F(\Psi^{*k}) + (\Psi^{*k+1} - \Psi^{*k}) F'(\Psi^{*k}) + \frac{(\Psi^{*k+1} - \Psi^{*k})^2}{2} F''(\Psi^{*k}) \dots \quad (5-10)$$

Impondo a condição $F(\Psi^{*k+1}) = 0$, e desprezando os termos de segunda ordem, obtemos a expressão do método de Newton-Raphson [154]:

$$\Psi^{*k+1} = \Psi^{*k} - \frac{F(\Psi^{*k})}{F'(\Psi^{*k})} \quad (5-11)$$

onde a derivada de nossa função objetivo $F'(\Psi^{*k})$ é dada por:

$$F'(\Psi^{*k}) = \int_{Y_f} \left[\nabla_{\mathbf{y}} w \nabla_{\mathbf{y}} + w \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \cosh(\Psi^{*k}) \right] d\mathbf{y} - A \int_{\partial Y_{sf}} w \frac{B \exp(\zeta^{*k})}{(1 + B \exp(\zeta^{*k}))^2} d\mathbf{y} = 0 \quad (5-12)$$

Com A e B constantes dadas por:

$$\begin{cases} A = -\frac{F^2 CTC}{RT\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 A_s} \\ B = \frac{C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}}{K_1} \end{cases} \quad (5-13)$$

A equação (5-11) pode ser utilizada de forma recursiva para, a partir de uma estimativa inicial Ψ^{*0} para a raiz do problema, obter uma seqüência

de valores de Ψ^{*k+1} que se aproximem da solução do problema. O critério de parada do processo iterativo consiste na definição de um valor admissível para a tolerância ϵ tal que [154]:

$$\left| \Delta \Psi^{*k+1} \right| = \left| \Psi^{*k+1} - \Psi^{*k} \right| \leq \epsilon \quad (5-14)$$

Linearizando nossa função objetivo $F(\Psi^{*k+1})$ através da equação (5-11), e agrupando as expressões resultantes segundo os índices iterativos nos correspondentes domínios do fluido e da interface sólido-fluido, o problema variacional linear descrito na forma abstrata reduz-se a:

Problema 5.1: Achar $\Psi^{*k+1} \in U$ tal que:

$$a(\Psi^{*k+1}, w) = f(w) \quad \forall w \in V \quad (5-15)$$

onde:

$$\begin{aligned} a(\Psi^{*k+1}, w) = & \int_{Y_f} \nabla_{\mathbf{y}} w \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^{*k+1} + \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \left(w \Psi^{*k+1} \cosh(\Psi^{*k}) \right) d\mathbf{y} + \\ & - AB \int_{\partial Y_{sf}} w \Psi^{*k+1} \left[\frac{\exp(-\zeta^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] d\mathbf{y} \end{aligned} \quad (5-16)$$

e

$$\begin{aligned} f(w) = & \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \int_{Y_f} w \left[\Psi^{*k} \cosh(\Psi^{*k}) - \sinh(\Psi^{*k}) \right] d\mathbf{y} + \\ & + A \int_{\partial Y_{sf}} w \left[\frac{1 + B \exp(-\zeta^{*k}) (1 - \Psi^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] d\mathbf{y} \end{aligned} \quad (5-17)$$

5.2.1

Aproximação por Elementos finitos: Método de Galerkin

Na seqüência, discretizamos o problema contínuo linearizado fazendo uso do método de elementos finitos [155–158]. Para tanto, particionamos o domínio Y_f em uma malha homogênea com Ne elementos de subdomínios Y_f^e interconectados por n nós, onde o parâmetro de malha é dado por h correspondente ao tamanho característico dos elementos. Seja $P^k(Y_f)$ o espaço das funções polinomiais de grau k contínuos por partes, definimos U_h por:

$$U_h = \{\Psi_h^* \in P^k(Y_f) \subset H^1(Y_f)\} \quad (5-18)$$

Neste trabalho para a descrição das funções peso adotamos o método de Galerkin, desta forma o espaço finito das funções peso é idêntico ao das funções teste, $V_h = U_h$. Uma vez definidos os subespaços de dimensão finita $U_h = V_h = P^k(Y_f) \subset H^1(Y_f)$, o problema (5-15) é aproximado pelo seguinte problema discreto:

Problema 5.2: Achar $\Psi_h^{*k+1} \in U_h$ tal que:

$$a(\Psi_h^{*k+1}, w_h) = f(w_h) \quad \forall w_h \in V_h \quad (5-19)$$

onde:

$$a(\Psi_h^{*k+1}, w_h) = \int_{Y_f} \nabla_{\mathbf{y}} w_h \nabla_{\mathbf{y}} \Psi_h^{*k+1} + \left(\frac{1}{L_D}\right)^2 \left(w_h \Psi_h^{*k+1} \cosh(\Psi_h^{*k})\right) d\mathbf{y} +$$

$$-AB \int_{\partial Y_{sf}} w_h \Psi_h^{*k+1} \left[\frac{\exp(-\zeta^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] d\mathbf{y} \quad (5-20)$$

$$f(w_h) = \left(\frac{1}{L_D}\right)^2 \int_{Y_f} w_h \left[\Psi_h^{*k} \cosh(\Psi_h^{*k}) - \sinh(\Psi_h^{*k}) \right] d\mathbf{y} +$$

$$+A \int_{\partial Y_{sf}} w_h \left[\frac{1 + B \exp(-\zeta^{*k}) (1 - \Psi_h^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] d\mathbf{y} \quad (5-21)$$

com as constantes A e B dadas por (5-13).

5.2.2

Formulação Matricial

Seguindo o procedimento clássico do método de elementos finitos [155–160] postulamos que a solução aproximada a nível elementar Ψ_h^{*k+1} e a função peso w_h admitem a seguinte representação:

$$\Psi_h^{*k+1} = \sum_{j=1}^n \alpha_j^{k+1} \phi_j \quad (5-22)$$

$$w_h = \sum_{i=2}^{n-1} \beta_i \phi_i \quad (5-23)$$

onde n é o número de pontos nodais, α_j^{k+1} e β_i são os coeficientes das funções de interpolação locais ϕ_i as quais formam uma base de funções polinomiais com suporte compacto.

Inserindo Ψ_h^{*k+1} assim como w_h na formulação linearizada discreta (5-20)-(5-21) obtemos a expressão final para o sistema de equações elementares que pode ser expresso matricialmente na forma:

$$\sum_{j=1}^n K_{ij} \alpha_j^{k+1} = F_i \quad i = \{2, \dots, n-1\} \quad (5-24)$$

$$K\alpha = F \quad (5-25)$$

onde K é comumente denominada matriz de rigidez, α é o vetor cujas componentes α_j^{k+1} determinadas em forma iterativa constituem os coeficientes das funções de interpolação na solução aproximada Ψ_h^{*k+1} , e F denominado o vetor de força ou carga. As componentes da matriz de rigidez e do vetor de carga globais são dadas pelas seguintes expressões.

Matriz de Rigidez Global:

$$K_{ij} = \int_{Y_f} \nabla_{\mathbf{y}} \phi_i \nabla_{\mathbf{y}} \phi_j + \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \left(\phi_i \phi_j \cosh(\Psi_h^{*k}) \right) d\mathbf{y} +$$

$$-AB \int_{\partial Y_{sf}} \phi_i \phi_j \left[\frac{\exp(-\zeta^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] d\mathbf{y} \quad (5-26)$$

Vetor de Carga Global:

$$F_i = \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \int_{Y_f} \phi_i \left[\Psi_h^{*k} \cosh(\Psi_h^{*k}) - \sinh(\Psi_h^{*k}) \right] d\mathbf{y} +$$

$$+ A \int_{\partial Y_{fs}} \phi_i \left[\frac{1 + B \exp(-\zeta^{*k}) (1 - \Psi_h^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] d\mathbf{y} \quad (5-27)$$

O problema de Poisson-Boltzmann descrito por (5-24)-(5-25) pode ser resolvido para qualquer geometria na escala de poro, e qualquer função de interpolação polinomial que atenda as condições de regularidade do problema. A construção das funções locais de interpolação é uma das etapas relevantes no procedimento numérico já que elas definem a qualidade da solução bem como a

estrutura da matriz global afetando consideravelmente o tempo computacional investido na solução iterativa do sistema linear de equações. Na seqüência particularizamos o problema para o caso unidimensional em que o meio poroso da resina é constituído por placas planas paralelas e fazemos uso de funções de interpolação lineares de suporte compacto.

5.2.2.1 Particularização para o caso unidimensional

Considerando a geometria da célula periódica constituída por duas placas planas paralelas separadas por uma distância $2H$ como descrito na figura 4.6, resolvemos o problema unidimensional na direção ortogonal às placas y para apenas a metade do domínio do fluido. Para a construção do sistema de equações elementares, discretizamos o domínio em Ne elementos finitos unidimensionais de tamanho Δy e empregamos funções de interpolação locais lineares $\phi_i(y_j)$ associadas aos $i=\{1 \dots (Ne + 1)\}$ pontos nodais como descrito a seguir (ver figura 5.1).

$$\phi_i(y_j) = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (5-28)$$

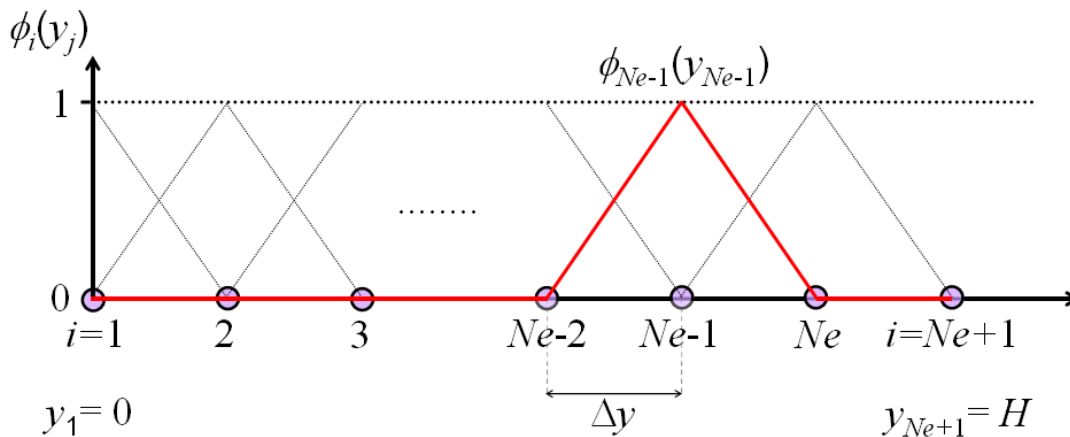


Figura 5.1: Discretização do domínio em Ne elementos finitos lineares e funções de interpolação de suporte compacto.

Partindo de tais considerações os componentes das matrizes e vetores globais (5-26)-(5-27) tomam a forma:

Matriz de Rigidez Global 1D:

$$\begin{aligned}
K_{ij} = & \int_{y=0}^{y=H} \frac{d\phi_i}{dy} \frac{d\phi_j}{dy} + \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \left(\phi_i \phi_j \cosh(\Psi_h^{*k}) \right) dy + \\
& - AB \int_{y=(Ne-1)\Delta y}^{y=H} \phi_i \phi_j \left[\frac{\exp(-\zeta^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] dy \quad (5-29)
\end{aligned}$$

Vetor de Carga Global 1D:

$$\begin{aligned}
F_i = & \left(\frac{1}{L_D} \right)^2 \int_{y=0}^{y=H} \phi_i \left[\Psi_h^{*k} \cosh(\Psi_h^{*k}) - \sinh(\Psi_h^{*k}) \right] dy + \\
& + A \int_{y=(Ne-1)\Delta y}^{y=H} \phi_i \left[\frac{1 + B \exp(-\zeta^{*k}) (1 - \Psi_h^{*k})}{(1 + B \exp(-\zeta^{*k}))^2} \right] dy \quad (5-30)
\end{aligned}$$

Para solucionar o sistema de equações dado por (5-24), (5-29)-(5-30) correspondente ao problema de Poisson-Boltzmann, partimos de uma estimativa inicial Ψ_h^{*0} substituímos as expressões para as funções de interpolação de suporte compacto e computamos as integrais em cada elemento. No sistema de equações global incorporamos apenas para o ultimo elemento a contribuição da condição de contorno. Para resolver o problema unidimensional em todo o domínio do fluido, construímos o sistema global de n equações lineares mediante a alocação das matrizes elementares K^e e F^e através de uma matriz de conectividade que gera a correspondência entre os nós elementares e globais [159, 160]. Em seguida solucionamos o sistema linear resultante em forma iterativa para cada passo k do método de Newton. Nesse processo novos valores de Ψ_h^{*k+1} são calculados iterativamente bem como os erros das aproximações estimadas em iterações sucessivas determinando-se a solução do problema quando critério de paragem dado por (5-14) seja satisfeito. Neste capítulo postulamos a solução do problema de Poisson-Boltzmann para células periódicas com qualquer geometria e particularizamos a solução para o caso unidimensional no qual a célula periódica é constituída por placas planas paralelas. No próximo capítulo apresentamos a modelagem computacional e os resultados das simulações numéricas realizadas adotando a geometria unidimensional.