



SENAI CIMATEC

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM COMPUTACIONAL E
TECNOLOGIA INDUSTRIAL**

Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

Tese de Doutorado

**Sistemas complexos não-aditivos: Aplicações em
Astrofísica, Química e Engenharias**

Apresentada por: Antonio César do Prado Rosa Junior

Orientador: Marcelo Albano Moret Simões Gonçalves

Co-orientador: Pablo Vaveiluk

04 de 2015

Antonio César do Prado Rosa Junior

Sistemas complexos não-aditivos: Aplicações em Astrofísica, Química e Engenharias

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial, Curso de Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial do SENAI CIMATEC, como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial**.

Área de conhecimento: Interdisciplinar

Orientador: Marcelo Albano Moret Simões Gonçalves
SENAI CIMATEC

Salvador
SENAI CIMATEC
2015

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

R788a Rosa Júnior, Antônio César do Prado

Sistemas complexos não-aditivos: aplicações em astrofísica, química e engenharias / Antônio César do Prado júnior. – Salvador, 2015.

83 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Albano Moret Simões Gonçalves.
Coorientador: Prof. Dr. Pablo Vaveiluk.

Tese (Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador, 2015.

Inclui referências.

1. Não-markoviana. 2. Fokker-plank. 3. Não-aditivas. 4. Entropia de Tsallis.
I. Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC. II. Gonçalves, Marcelo Albano Moret Simões. III. Vaveiluk, Pablo. IV. Título.

CDD: 620.00113

Nota sobre o estilo do PPGMCTI

Esta tese de doutorado foi elaborada considerando as normas de estilo (i.e. estéticas e estruturais) propostas aprovadas pelo colegiado do Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial e estão disponíveis em formato eletrônico (*download* na Página Web http://ead.fieb.org.br/portal_faculdades/dissertacoes-e-teses-mcti.html ou solicitação via e-mail à secretaria do programa) e em formato impresso somente para consulta.


Ressalta-se que o formato proposto considera diversos itens das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), entretanto opta-se, em alguns aspectos, seguir um estilo próprio elaborado e amadurecido pelos professores do programa de pós-graduação supracitado.

Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC


Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, leu e aprovou a Tese de doutorado, intitulada "Sistemas complexos não-aditivos: Aplicações em Astrofísica, Química e Engenharias", apresentada no dia 15 de maio de 2015, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial.


Orientador:


Prof. Dr. Marcelo Albano Moret Simões Gonçalves
SENAI CIMATEC


Membro Interno:


Prof.ª Dr.ª Liljan Lefol Nani Guarieiro
SENAI CIMATEC


Membro Interno:


Prof. Dr. Davidson Martins Moreira
SENAI CIMATEC

Membro Externo:


Prof. Dr. Evaldo Mendonça Fleury Curado
CBPF

Membro Externo:


Prof. Dr. Thadeu Josino Pereira Penna
UFF

Dedico esta tese aos meus queridos pais,
Seu César e Dona Zelinha.
Exemplos de amor e dedicação.

Agradecimentos

Agradeço aos mestres Marcelo Moret e Pablo Viaveliuk pela amizade, pela confiança que depositaram em mim e pelo bom trabalho que desenvolvemos nos últimos quatro anos.

Agradeço aos colegas de trabalho da Universidade Federal do Oeste da Bahia, em especial aos amigos Jonatan e João Paulo, pela boa vontade e paciência que demonstraram nos últimos quatro anos – a três não sei o que é um laboratório didático!!!

Agradeço a todos os amigos que, de alguma forma, me apoiaram ao longo desta jornada. Em especial, agradeço aos professores da UEFS José Carlos e Álvaro Santos, com os quais pude discutir sobre alguns dos temas da tese.

Agradeço ao professor Kléber Mundim da UnB e ao professor José Carlos, coautores em publicações, frutos deste trabalho de tese.

Sou eternamente grato à minha querida família, pelo imenso carinho, pelo apoio incondicional, pela confiança e grande dedicação. Amo vocês.

Por fim, agradeço a FAPESB pelo apoio financeiro.

Salvador, Brasil
04 de 2015

Antonio César do Prado Rosa Junior

Resumo

A teoria dos processos estocásticos permite a construção de modelos que, sob certas restrições, podem descrever a evolução de sistemas dinâmicos complexos. Em geral, propriedades como auto-similaridade, correlações de longo alcance, criticalidade auto-organizada, entre outros, estão associados a uma dinâmica estocástica de natureza **não-markoviana**, caracterizada por densidades de probabilidade que correspondem a distribuições do tipo “cauda longa” mesmo para o regime estacionário, este último associado a um estado de equilíbrio dinâmico do sistema. O trabalho de tese consistiu na proposição de uma modelagem física para sistemas ou processos estocásticos que é aplicável a casos não-markovianos. Basicamente, foram propostas equações de continuidade capazes de descrever a evolução dinâmica da densidade de probabilidade associada a variável estocástica. Neste contexto, as densidades de probabilidade emergentes do formalismo são soluções de equações não-lineares de **Fokker-Planck** que, para o regime estacionário, maximizam formas entrópicas **não-aditivas**, especificamente a **entropia de Tsallis**. Foram elaborados modelos para: *Difusividade em líquidos superesfriados* – o desvio de linearidade para o ajuste de **Arrhenius**, quando mensurada experimentalmente a dependência do coeficiente de difusão como a temperatura, emerge como um resultado natural do modelo proposto que, por sua vez, contém o comportamento clássico como um caso limite; *Cinética Química* – a partir de um modelo de reação-difusão, correspondente a uma equação não-linear de Fokker-Planck, é proposta uma abordagem alternativa para a Cinética Química, onde resultados clássicos (taxa de reação, constante de equilíbrio e lei de Arrhenius) são obtidos, e uma generalização para o ajuste de Arrhenius é evidenciada; *Corrosão localizada ou “pitting” em dutos* – a análise de dados experimentais sugere um comportamento do tipo cauda longa para distribuições de profundidade de pites, que é explicado a partir de um modelo de reação-difusão não-markoviano; *Fontes cósmicas de raios X* – distribuições de intensidade de raios X para diferentes fontes cósmicas obedecem a distribuição q-gaussiana sendo o índice entrópico, na média, universal.

Palavras-Chave: não-markoviana, Fokker-Planck, não-aditivas, entropia de Tsallis, Arrhenius, pitting, raios X.

Abstract

The dynamic of complex system has been modelling by the theory of stochastic process. In general, properties such as self-similarity, long range correlations, self-organized criticality, among others; they produce a non-Markov stochastic dynamic, whose probability density are characterized by long tail distributions, even for the its stationary state. It was associated with a state of dynamic equilibrium of the system. The work propose a physical system modelling whose stochastic dynamics comes from features of a **non-Markov** process, that culminate in the proposition of continuity equation for the probability density, that is associated with random variable that it characterizes the stochastic process under study. In this context, the densities of emerging formalism likely are solutions of the nonlinear equations of **Fokker-Planck** that, for the steady, maximizes **non-additive** entropic forms, specifically the **entropy of Tsallis**. Models have been constructed for the following issues: Diffusivity in liquids in supercooled states – where the linearity deviation for adjusting **Arrhenius**, when it experimentally measured dependence of the diffusion coefficient as temperature, it emerges as a natural product of the model that, in turn, contains the classic behavior as a limiting case; Chemical Kinetics – from a reaction-diffusion model, it corresponding to a non-linear Fokker-Planck equation, we propose an alternative approach to chemical kinetics where classical results (reaction rate, equilibrium constant and Arrhenius law) are obtained, and a generalization to the Arrhenius it is evidenced; **Pitting** in ducts – the experimental data analysis suggests a behavior long tail type for deep pits distributions, which it is explained from a reaction-diffusion model non-Markov; Cosmic **X-ray** sources – x-ray intensity distributions for cosmic sources obey the distribution q-Gaussian and the entropic index present an universal behavior.

Key-words: non-Markov, Fokker-Planck, non-additive, entropy of Tsallis, Arrhenius, pitting, X-ray.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Sistemas dinâmicos complexos	1
1.2	Revisão bibliográfica	3
1.3	Objetivos da Tese	5
1.3.1	Objetivo Geral	5
1.3.2	Objetivos Específicos	5
1.4	Organização da tese	6
2	Fundamentação Teórica	7
2.1	Dinâmica Estocástica	7
2.1.1	A equação de Langevin	7
2.1.2	Processos de Markov e a equação de Fokker-Planck	10
2.1.3	Processos não-lineares de Markov	14
2.2	A Mecânica Estatística Não-Extensiva	16
2.2.1	Entropia de Boltzmann-Gibbs	16
2.2.2	A Entropia de Tsallis	19
2.3	Modelos Estocásticos Não-Aditivos	24
2.3.1	Q-entropia e EFP não linear	24
2.3.2	Modelagem Física	26
3	Aplicações e Resultados	28
3.1	Difusividade em líquidos superesfriados	28
3.1.1	Lei de Arrhenius	28
3.1.2	Líquidos superesfriados e transição vítrea	29
3.1.3	Comportamento não-Arrhenius para a difusividade	31
3.1.4	Modelo difusivo para líquidos superesfriados	32
3.1.5	Aplicações	33
3.1.6	Discussão	35
3.2	Uma visão alternativa para a Cinética Química	36
3.2.1	Taxa de reação e equação de reação-difusão	36
3.2.2	EFP não linear para processos de reação-difusão	38
3.2.3	Aplicações	41
3.2.4	Discussão	43
3.3	Comportamento não-markoviano para corrosão localizada em dutos	44
3.3.1	Introdução	44
3.3.2	Corrosão por pites ("Pitting")	45
3.3.3	Dinâmica estocástica do Pitting	46
3.3.4	Base de dados	47
3.3.5	A distribuição Q-gaussiana	48
3.3.6	Análise dos dados	49
3.3.7	Modelo estocástico	51
3.3.8	Discussão	52
3.4	Não-extensividade em sistemas astrofísicos	52
3.4.1	Fontes cósmicas de raios X	52
3.4.2	Satélite Rossi X-ray Timing Explorer (RXTE)	54

3.4.3	Propriedades estocásticas em curvas de luz de raios X	55
3.4.4	Análise dos dados	56
3.4.5	Análise da q-entropia	57
3.4.6	Discussão	59
4	Conclusão	60
4.1	Resultados	60
4.2	Limitações	61
4.3	Perspectivas Futuras	62
	Referências	63

Lista de Figuras

- 2.1 Simulação da distribuição q-gaussiana, dada pela equação 2.64, para diferentes índices entrópicos q . Foram atribuídos os valores $A = B = 1$ e $x_0 = 0$ 23
- 3.1 Diagrama de fase de uma substância que apresenta transição vítrea. A linha em vermelho indica a curva de cristalização e as linhas em preto evidenciam a dependência da temperatura de transição vítrea com a taxa de resfriamento. 30
- 3.2 Em (a), resultados experimentais para a medida de difusividade em líquidos superesfriados (quadrados abertos). A linha em verde corresponde ao modelo usual de Arrhenius. A linha em vermelho corresponde ao ajuste do modelo proposto (equação 3.9), para os dados de líquidos superesfriados e permeação do Kr. Em (b), simulação da energia de ativação como função da temperatura, usando a equação 3.10. 34
- 3.3 Ajuste do modelo generalizado para a difusividade obtida da permeação do Kr em camadas de diferentes composições de metanol/etanol. Os pontos representam dados experimentais e as linhas contínuas o ajuste do modelo proposto. 35
- 3.4 Em (a) corrosão por pite na face interna de um duto e em (b) falha causada por este tipo de corrosão. Fonte: <http://www.rysccorrosion.com/gallery/> 45
- 3.5 Representação dos principais tipos de pites segundo a classificação proposta pela ASTM (imagem adaptada do relatório original). 46
- 3.6 Distribuição das profundidades dos pontos de corrosão ao longo de uma seção de 150 metros de uma linha de serviço de água. Cada patamar observado no gráfico corresponde a uma inspeção por PIG MFL. As quatro inspeções foram realizadas ao longo de doze anos. 48
- 3.7 Distribuição de profundidade para os pites de corrosão no duto após três anos de serviço. Os pontos representam os dados experimentais e curva contínua é um ajuste linear. O ajuste sugere que a distribuição é caracterizada por uma lei de potência. 49
- 3.8 Distribuição das profundidades dos pites após (a) seis, (b) nove e (c) doze anos de serviço. Os pontos representam os dados experimentais, a linha cinza o ajuste da distribuição gaussiana e a curva em preto o ajuste da distribuição q-gaussiana. Para última, $1,63 < q < 2,15$ e o coeficiente de Pearson $R = 0,99$. Os parâmetros ANOVA para as distribuições q-gaussianas são (a) $F = 5348,12$ e $Prob_{>F} = 0$, (b) $F = 4780,17$ e $Prob_{>F} = 59710,12$, (c) $F = 2584,03$ e $Prob_{>F} = 51310,11$ 50
- 3.9 Concepção artística de sistema binário onde ocorre a formação de um disco de acreção. Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Astrosat> 53
- 3.10 Em (a), foto do RXTE, durante o processo de montagem. Em (b), imagem em cores falsas do jato de raios X emanado do centro da galáxia Centaurus A. Fonte: <http://heasarc.gsfc.nasa.gov/docs/xte> 55
- 3.11 Ajuste da q-gaussiana para a supernova remanescente Puppis A. Os círculos representam o histograma da intensidade de raio-X, a curva em preto é a q-gaussiana ajustada e a curva em cinza corresponde ao ajuste da distribuição de Gauss. O índice entrópico obtido é $q = 1,34$ 57

- 3.12 Valores médios e respectivas flutuações dos índices entrópicos para os diferentes sistemas astrofísicos estudados. 58
- 3.13 Gráfico da q-entropia em função do índice entrópico para todas as fontes astrofísicas estudadas. Os símbolos correspondem aos valores de $\frac{S_q}{k}$ calculados a partir do nosso banco de dados. A linha contínua corresponde ao ajuste linear dos dados. 58

Lista de Siglas

PPGMCTI ...	Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial
WWW	World Wide Web
LHC	Large Hardrons Colisor
EFP	Equação de Fokker-Planck
AGN	Actived Galaxy Nucleon
NASA	National Aeronautics and Space Administration
RXTE	Rossi X-ray Time Explorer
ASM	All Sky Monitor
ANOVA	Analysis of Variance
ASTM	American Society for Testing and Materials
PIG	Pipeline Inspection Gauge
MFL	Magnetic Flux Leakage
PWR	Power Water Reactor
EPRI	Eletric Power Research Institute

Introdução

1. Sistemas dinâmicos complexos

Sistema é um conjunto de unidades, concretas ou abstratas, interconectadas e interagentes funcionando como um todo organizado e que são capazes de produzir uma *propriedade emergente*, ou seja, uma resposta coletiva. Esta definição tem um caráter genérico e abrange às mais diversas áreas do conhecimento, tais como a Física, Química, Engenharias, Biologia, Ciências Sociais, entre outras. Geralmente, a resposta coletiva se traduz por meio de grandezas globais que caracterizam completamente o sistema e que são consequências das interações entre as unidades que o compõem. Por exemplo, a pressão interna de um gás resulta das colisões moleculares com a parede do recipiente que o contém e a sua temperatura é proporcional a média estatística da energia cinética por molécula. O *estado* do sistema é completamente caracterizado quando são atribuídos valores a um determinado conjunto de grandezas globais. Caso o estado varie com o tempo o sistema é dito *dinâmico*.

Quando a resposta coletiva corresponde à superposição de efeitos locais é possível modelar o sistema dinâmico a partir de uma *teoria reducionista*¹, a exemplo do mecanicismo presente no campo da Física, para a qual o comportamento do todo é uma consequência natural de suas partes vistas isoladamente. No entanto, há uma vasta gama de sistemas que estão submetidos a interações locais cuja a resposta coletiva gerada não pode ser descrita em termos de um princípio de superposição linear² e, portanto, fogem ao escopo de uma teoria reducionista. Sistemas dinâmicos que se enquadram no segundo caso são denominados *complexos*.

Sistemas dinâmicos complexos apresentam uma variedade de propriedades, nem

¹O conceito elementar do reducionismo é que "o todo é conjunto das suas partes". Desse modo, o estudo das propriedades de um sistema a partir das propriedades de seus constituintes básicos, a explicação de um fenômeno natural através de alguns poucos princípios de uma teoria científica, ou mesmo a crença de que todos os fenômenos da natureza podem ser explicados cientificamente, constituem idéias reducionistas.

²A complexidade pode surgir quando as interações locais são não-lineares ou, por outro lado, quando a resposta coletiva é não-linear, apesar das interações locais serem lineares.

sempre comuns, dentre as quais pode-se destacar as seguintes: [1]:

- É composto por um número muito grande de unidades interagentes, onde cada unidade interage localmente acessando apenas uma pequena porção do sistema. Geralmente, o sistema é aberto interagindo com o ambiente externo.
- *Caos*: Interações locais não-lineares induzem o sistema complexo a instabilidade dinâmica, traduzida em termos de um comportamento imprevisível e sensível às condições iniciais: dois processos gerados por condições iniciais ligeiramente diferentes conduzem a estados completamente distintos após um tempo suficientemente longo.
- *Auto-similaridade*: A medida de uma propriedade em parte do sistema é semelhante, ou mesmo igual, à medida da mesma propriedade para o sistema como um todo. A auto-similaridade implica que a propriedade em questão é invariante por escala e obedece a uma *lei de potência* característica. Neste contexto, é possível associar ao sistema uma *geometria fractal* [2], seja à sua morfologia ou ao seu espaço de estados, onde a dimensão fractal corresponde ao expoente da lei de potência.
- *Criticalidade auto-organizada*: Um estado é denominado *crítico* quando ocorre uma mudança estrutural no sistema, a exemplo das transições de fase de 1ª ordem. No entanto, quando a criticalidade é atingida pela evolução espontânea do sistema e não pela regulação de um parâmetro de controle externo, como a temperatura na ebulição da água, tem-se então um *estado crítico auto-organizado*.
- *Estocasticidade*: A dinâmica do sistema é não-determinística evoluindo aleatoriamente com o passar do tempo. Isto implica que o estado atual não é uma consequência direta do estado anterior – quebra da *causalidade*.
- *Correlações de longo alcance*: Para o estudo de sistemas dinâmicos, a correlação mensura a influência dos estados passados do sistema sobre a ocorrência de estados futuros, sem que isto implique em causalidade. No caso de sistemas complexos, esta influência tende a ser de longo prazo, tal como um efeito de "*memória*", e por isso as correlações são ditas de longo alcance.

A teoria dos processos estocásticos permite o estudo da evolução dinâmica de um sistema complexo, seja por meio de equações diferenciais estocásticas ou através de equações de continuidade para as densidades de probabilidade características do sistema. Correlações de longo alcance e invariância por escala inerentes ao comportamento do sistema estão, em geral, associadas a densidades de probabilidade (ou distribuições de probabilidade) do tipo *cauda longa* (do inglês "*long tail*") e isto ocorre mesmo para o regime estacionário, quando o sistema converge para um estado de equilíbrio – que pode ser metaestável. Nesta conjectura o processo estocástico é dito *não-markoviano*, ou seja, não corresponde a um processo hierárquico de Markov – mais conhecido por *cadeia de Markov* [3–6]. Entretanto, um formalismo alternativo permite a modelagem de processos não-markovianos [7,8]. Este baseia-se na proposição de equações não-lineares do tipo *Fokker-Planck* associadas a cadeias não-lineares de Markov e cujas soluções definem densidades de probabilidade generalizadas e que fogem a gaussianidade³.

Por outro lado, densidades de probabilidade do tipo cauda longa maximizam formas entrópicas matematicamente não-aditivas e que podem descrever sistemas cujo comportamento é não-extensivo, ou seja, o conceito termodinâmico de sistema isolado não se aplica a tais sistemas. Tais formas entrópicas generalizam a entropia de Boltzmann-Gibbs sobre a qual baseia-se a *Mecânica Estatística* [9, 10] e dentre estas destaca-se a *entropia de Tsallis*, que fundamenta a chamada *Mecânica Estatística Não-Extensiva*⁴. Este formalismo pode ser aplicado na construção de modelos capazes de descrever a dinâmica estocástica de sistemas complexos.

2. Revisão bibliográfica

O estudo de equações de Fokker-Planck não-lineares consiste em um tema de pesquisa recente e em pleno desenvolvimento, tendo em vista sua aplicabilidade na modelagem de sistemas complexos e processos não-markovianos. Os trabalhos de Frank [7,8,11]

³A distribuição de Gauss ou gaussiana é típica em processos aleatórios não-correlacionados ou que apresentem memória de curto prazo, tal como um processo markoviano.

⁴Este termo tem sido amplamente divulgado na literatura especializada para designar a *Estatística de Tsallis*, apesar da forma entrópica de Tsallis não ser a única (e nem a primeira!) generalização proposta para a entropia de Boltzmann-Gibbs.

forneem o embasamento teórico necessário para a compreensão do tema. Sua aplicação tem sido explorada em diferentes áreas de conhecimento, tais como cosmologia e astrofísica [12, 13], neurociência [14, 15], entre outros.

Por sua vez, a Mecânica Estatística Não-Extensiva consiste em um formalismo que generaliza a mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs permitindo a modelagem de fenômenos físicos para os quais a teoria padrão não é satisfatória. Um dos aspectos mais relevantes do formalismo é que as distribuições de probabilidade que maximizam a sua entropia generalizada fogem a gaussianidade e, em geral, são capazes de modelar fenômenos não-ergódicos e com memória de longo prazo. Publicada em 1988 [16], por Constantino Tsallis – por isso é popularmente conhecida como *Estatística de Tsallis* – tem sido, desde então, aplicada para a modelagem de fenômenos complexos nas mais diversas áreas de pesquisa.

A fundamentação teórica da mecânica estatística não-extensiva ainda está em desenvolvimento mas nos últimos anos, alguns resultados relevantes foram obtidos, dentre os quais destaca-se a generalização do teorema do limite central consistente com a Estatística de Tsallis, proposta por Umarov [17]. Recentemente, dentre os primeiros resultados experimentais obtidos pelo *Large Hadrons Colisor* (LHC), está a verificação de um comportamento não-extensivo presente na distribuição em *momentum* transversal das partículas observadas nas colisões próton-próton [18]. A não extensividade também se aplica a fenômenos astrofísicos [12, 19], às distribuições das manchas solares [13], ao envelhecimento de proteínas [20] e a outros sistemas complexos [21–25].

A conexão entre equações não-lineares de Fokker-Planck e a mecânica estatística não-extensiva foi explorada pela primeira vez por Plastino e Plastino [26], visando a modelagem de sistemas difusivos anômalos. Schwämmle *et al* [27, 28], determinaram classes de equações não-lineares de Fokker-Planck cujas soluções estacionárias maximizam a entropia de Tsallis.

3. Objetivos da Tese

3.1. Objetivo Geral

O objetivo desta tese é elaborar modelos estocásticos não-lineares e não-aditivos que permitam o estudo de sistemas complexos cuja dinâmica estocástica pode, inclusive, se estender ao comportamento não markoviano.

3.2. Objetivos Específicos

- Elaborar uma modelagem física baseada em formas não-lineares da equação de Fokker-Planck e cujas soluções estacionárias correspondem às distribuições de probabilidade que são características da Mecânica Estatística Não-Extensiva;
- Modelar processos difusivos em líquidos superesfriados, próximos à transição vítrea, caracterizando a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura;
- Interpretar o desvio de linearidade para o ajuste de Arrhenius, verificado experimentalmente para a difusividade em líquidos superesfriados;
- Propor uma modelagem alternativa para a Cinética Química baseada em um processo de reação-difusão não linear;
- Reinterpretar os resultados básicos da Cinética Química, tais como a constante cinética, a constante de equilíbrio químico e a lei de Arrhenius para reações químicas;
- Modelar o processo estocástico de corrosão localizada (“pitting”) em tubulações, a partir da análise das distribuições de profundidade experimentais;
- Interpretar fisicamente o comportamento não-extensivo verificado em dados observacionais de emissões de raios-X por variadas fontes astrofísicas.

4. Organização da tese

O capítulo 2 destina-se à exposição dos fundamentos teóricos que embasam os modelos a serem propostos nesta tese. A teoria dos processos estocásticos é discutida, com uma introdução aos processos de Markov e sua conexão com a equação de Fokker-Planck clássica. Em seguida, o formalismo das equações não-lineares do tipo Fokker-Planck é exposto, tendo por base os trabalhos de Frank [7, 8, 11]. Na sequência, o escopo teórico da Mecânica Estatística Não-Extensiva é explorado, culminado na descrição das distribuições de probabilidade que maximizam a entropia de Tsallis. Por fim, a conexão entre os dois formalismos e sua aplicabilidade na modelagem de processos estocásticos não-markovianos é discutida na última seção.

O capítulo 3 destina-se a proposição de modelos aplicados aos seguintes casos:

- Difusividade em líquidos superesfriados – Desvio de linearidade do ajuste de Arrhenius para o coeficiente de difusão;
- Cinética Química – proposição de um modelo alternativo baseado em uma equação de reação-difusão;
- Corrosão localizada ou "*pitting*" em tubulações – proposição de um modelo não-markoviano para descrever a evolução dinâmica da distribuição de profundidades de pite;
- Fontes astrofísicas de raios X – estudo do comportamento não extensivo de fontes cósmicas, a partir da análise das distribuições de intensidade das séries temporais de raios X emitidos.

O capítulo 4 contém as considerações finais a cerca dos resultados obtidos, das limitações dos modelos propostos e as perspectivas futuras deste trabalho.

Fundamentação Teórica

1. Dinâmica Estocástica

1.1. A equação de Langevin

A dinâmica de um processo estocástico pode ser descrita por meio de equações diferenciais estocásticas que, essencialmente, são compostas por termos determinísticos mais um termo aleatório no tempo. O exemplo mais conhecido deste tipo de equação foi proposta em 1908 por Langevin [3–6], com o objetivo de estabelecer um modelo para o *movimento browniano* que, basicamente, consiste no movimento errático de uma partícula mesoscópica imersa num fluido proveniente da agitação térmica, ou seja, das colisões entre a partícula e as moléculas do meio. Na ausência de campos externos, a equação de movimento da partícula, conhecida por *equação de Langevin*, é composta por uma força de atrito viscoso, o que torna o processo irreversível, mais uma força aleatória $F(t)$ que computa o efeito das colisões moleculares. Para o caso unidimensional, a equação de Langevin sem forças externas é dada pela expressão,

$$m \frac{dv}{dt} = -bv + F(t) \quad (2.1)$$

onde m é a massa da partícula, b é o coeficiente de atrito viscoso e a variável aleatória $v(t)$ define a velocidade instantânea da partícula. Sobre $F(t)$ impõe-se as condições:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t)P(v, t)dv = \langle F(t) \rangle = 0 \quad (2.2)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t)F(t')P(v, t)dv = \langle F(t)F(t') \rangle = F_0\delta(t - t') \quad (2.3)$$

sendo $P(v, t)$ a densidade de probabilidade associada ao espaço de fase de $v(t)$ e F_0 é proporcional a intensidade do ruído gerado pela força aleatória. A equação 2.2 implica que, em média, a força proveniente das colisões moleculares se anula, enquanto que a equação

2.3 pressupõe que as colisões são estatisticamente independentes.

A conexão entre o movimento browniano e a difusão de muitas partículas é obtida no modelo de Langevin quando analisados a velocidade média e a variância quadrática média. Neste contexto, verifica-se pela equação 2.1 que a velocidade instantânea da partícula é dada pela expressão:

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} f_a(t') dt' \quad (2.4)$$

onde $f_a(t) = F(t)/m$ e $\gamma = b/m$. Por sua vez, a velocidade média corresponde a,

$$\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t} \quad (2.5)$$

sendo aplicada a equação 2.2. Como esperado, em média, a velocidade da partícula diminui por efeito da força da atrito viscoso mas não sofre influência das colisões moleculares. Considerando o último resultado, a equação 2.4 pode ser reescrita na forma:

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} f_a(t') dt' \quad (2.6)$$

Elevando-se a equação 2.6 ao quadrado e calculando a média no ensemble¹, a variância da velocidade é obtida. Desse modo, têm-se a expressão:

$$\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = e^{-2\gamma t} \int_0^t \frac{F_0}{m^2} e^{2\gamma t'} dt' = \frac{F_0}{2mb} (1 - e^{-2\gamma t}) \quad (2.7)$$

onde a equação 2.3 foi aplicada. No limite para tempos longos, quando o processo difusivo tende a um regime estacionário, vê-se que $\langle v \rangle \rightarrow 0$ e a velocidade quadrática média assume o valor limite,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{F_0}{2mb} \quad (2.8)$$

O último resultado é importante pois garante a conexão entre a intensidade do ruído e a temperatura do meio. De fato, se aplicado o *Teorema da Equipartição da Energia* [10] na equação 2.8, têm-se que $F_0 = 2bk_B T$, sendo T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann.

¹*Ensemble*: Conjunto estatístico contendo todos os estados acessíveis ou prováveis do sistema. No caso em questão, são todos os valores que a variável v tem a probabilidade de assumir, dada a dinâmica do sistema.

As equações 2.5 e 2.7 correspondem, respectivamente, aos primeiro e segundo momentos da distribuição $P(v, t)$. Uma equação dinâmica para a densidade de probabilidade é obtida a partir da função característica,

$$G(s, t) = \int e^{isv} P(v, t) dv = \langle e^{isv} \rangle \quad (2.9)$$

sendo $G(s, t)$ a transformada de Fourier de $P(v, t)$. A densidade de probabilidade é normalizada, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(v, t) dv = 1 \quad (2.10)$$

e obedece a equação de continuidade:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}[\dot{v}P] \quad (2.11)$$

Desta forma, ao derivar a função característica explicitamente no tempo, obtém-se,

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\int e^{isv} \frac{\partial}{\partial v}[\dot{v}P] dv \quad (2.12)$$

e, substituindo a equação 2.1 na 2.12 chega-se a expressão:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -\int e^{isv} \frac{\partial}{\partial v}[-\gamma v P] dv - \int e^{isv} f_a(t) \frac{\partial}{\partial v} P dv \quad (2.13)$$

Uma vez que $f_a(t)$ é o termo estocástico da equação de Langevin, a segunda integral da equação 2.13 requer maior atenção. Integrando por partes, tem-se que:

$$\int e^{isv} f_a(t) \frac{\partial}{\partial v} P dv = -is \langle f_a e^{isv} \rangle \quad (2.14)$$

Reescrevendo o termo aleatório da forma $f_a(t) = (\sqrt{F_0}/m)\eta(t)$ e aplicando-se o Teorema de Novikov [29, 30] no segundo membro da equação 2.14, verifica-se que:

$$\langle \eta(t) e^{isv} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{\sqrt{F_0}}{m} \frac{\partial}{\partial v} (e^{isv}) \right\rangle \quad (2.15)$$

Substituindo as equações 2.14 e 2.15 na equação 2.13, obtém-se a expressão:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = - \int e^{isv} \frac{\partial}{\partial v} [-\gamma v P] dv + \frac{F_0}{2m^2} \left\langle \frac{\partial^2}{\partial v^2} (e^{isv}) \right\rangle \quad (2.16)$$

Considerando as propriedades da transformada de Fourier e em associação com a equação 2.9, é fácil demonstrar que a equação 2.16 implica na expressão,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial v} [-\gamma v P] + \frac{F_0}{2m^2} \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \quad (2.17)$$

que é uma forma particular da chamada *equação de Fokker-Planck* (EFP) e descreve a evolução dinâmica da densidade de probabilidade $P(v, t)$. O nome é uma referência aos físicos Adriaan Fokker e Max Planck que, no início do século passado, aplicaram a equação para modelar o movimento browniano, adotando uma abordagem alternativa à equação de Langevin.

1.2. Processos de Markov e a equação de Fokker-Planck

Processos estocásticos também são modelados por meio das equações dinâmicas que regem a evolução temporal da densidade de probabilidade associada ao espaço de estados da variável aleatória. No entanto, a construção de tais equações não é uma tarefa trivial tendo em vista a possibilidade de correlação entre os estados pelos quais passa o sistema no decorrer do tempo. Em outras palavras, o estado atual pode exercer influência sobre os estados futuros – mas isto não implica em causalidade, conforme a discussão feita no capítulo anterior. A dinâmica estocástica é bem fundamentada quanto a processos cujas correlações são de curto-alcance (ou com memória de curto prazo) e as idéias centrais deste formalismo serão discutidas na presente seção. O texto a seguir é totalmente baseado nas referências [3–6].

Considere um processo estocástico caracterizado por uma variável aleatória e unidimensional² x dependente do tempo t . Caso $P(x, t)$ seja a densidade de probabilidade associada ao espaço de fase da variável aleatória, a probabilidade de encontrar x no in-

²Por questões pedagógicas, o formalismo será apresentado para o caso unidimensional.

intervalo $x_1 \leq x \leq x_1 + dx_1$ para o instante de tempo t_1 é dada por $P(x_1, t_1)dx_1$, supondo existente a média,

$$P(x_1, t_1) = \int \delta(x - x_1)P(x, t_1)dx \quad (2.18)$$

onde $\delta(x)$ é a função *delta de Dirac*. Por sua vez, a probabilidade de encontrar x no intervalo $x_1 \leq x \leq x_1 + dx_1$ para o instante de tempo t_1 e x no intervalo $x_2 \leq x \leq x_2 + dx_2$ para o instante $t_2 > t_1$ é dada por $P(x_2, t_2; x_1, t_1)dx_2dx_1$, de modo que,

$$P(x_2, t_2; x_1, t_1) = \int \delta(x' - x_2) \left(\int \delta(x'' - x_1)P(x', t_2; x'', t_1)dx'' \right) dx' \quad (2.19)$$

Seguindo com a argumentação acima proposta, a probabilidade de encontrar x no intervalo $x_1 \leq x \leq x_1 + dx_1$ para o instante de tempo t_1 , x no intervalo $x_2 \leq x \leq x_2 + dx_2$ para o instante $t_2 > t_1$, ... e x no intervalo $x_n \leq x \leq x_n + dx_n$ para o n -ésimo instante de tempo $t_n > t_{n-1} > \dots > t_1$ é dada por $P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1)dx_n \dots dx_1$. Desta forma, o processo estocástico é completamente caracterizado por meio de uma hierarquia de densidades de probabilidade, ou seja:

$$\begin{aligned} &P(x_1, t_1) \\ &P(x_2, t_2; x_1, t_1) \\ &P(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1) \\ &\vdots \\ &P(x_n, t_n; x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_2, t_2; x_1, t_1) \end{aligned} \quad (2.20)$$

Dada a condição de normalização $\int P(x, t)dx = 1$, a densidade para uma ordem na hierarquia é obtida a partir da integração de outra densidade associada a uma ordem superior. Por exemplo,

$$P(x_2, t_2; x_1, t_1) = \int P(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1)dx_3 \quad (2.21)$$

onde a integral se estende a todos os valores possíveis de x_3 . Alternativamente, as diferentes ordens da hierarquia estão interconectadas por meio de uma densidade de probabilidade condicional, representada aqui na forma $W(x, t|x', t')$, e que é capaz de descrever

a probabilidade do sistema evoluir para um estado x no instante t , se fixado o estado x' para o instante de tempo $t' < t$. Neste contexto, tem-se que:

$$\begin{aligned}
 P(x_2, t_2; x_1, t_1) &= W(x_2, t_2 | x_1, t_1) P(x_1, t_1) \\
 P(x_3, t_3; x_2, t_2; x_1, t_1) &= W(x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1) P(x_2, t_2; x_1, t_1) \\
 &\vdots \\
 P(x_n, t_n; \dots; x_1, t_1) &= W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) P(x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1)
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

As equações 2.22 evidenciam que a natureza das correlações presentes no processo estocástico depende da forma funcional de W . Se o sistema apresenta memória de curto prazo de modo que um estado futuro dependa apenas de seu estado atual, a densidade de probabilidade condicional corresponde a,

$$W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \tag{2.23}$$

o que caracteriza um *processo de Markov* [3]. Redefinindo a equação 2.21 na forma,

$$P(x, t; x', t') = \int P(x, t; x'', t''; x', t') dx'' \tag{2.24}$$

e aplicadas as equações 2.22 e 2.23, é fácil deduzir que,

$$W(x, t | x', t') = \int W(x, t | x'', t'') W(x'' t'' | x', t') dx'' \tag{2.25}$$

sendo esta a *equação de Chapman-Kolmogorov*. Basicamente, a equação 2.25 define W como uma probabilidade de transição para o estado x no instante t , tendo o sistema passado pelo estado x' no instante $t' < t$, independente de quais tenham sido os estados intermediários – representados por x'' – para o intervalo de tempo $\Delta t = t - t'$. A partir de qualquer condição inicial, a densidade de probabilidade $P(x, t)$ satisfaz a equação,

$$P(x, t) = \int W(x, t | x', t') P(x', t') dx' \tag{2.26}$$

A equação 2.26 permite a construção de uma equação dinâmica para a densidade de probabilidade $P(x, t)$ porém, limitada a processos markovianos [3]. Para tanto,

considere a função característica,

$$G(s, x', t, t') = \int e^{is(x-x')} W(x, t|x', t') dx \quad (2.27)$$

e suponha conhecidos os momentos da probabilidade de transição, ou seja:

$$M_n(x', t, t') = \int (x - x')^n W(x, t|x', t') dx \quad (2.28)$$

A expansão em série de potências da função exponencial na equação 2.27 permite reescrevê-la na forma:

$$G(s, x', t, t') = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(is)^n}{n!} M_n(x', t, t') \quad (2.29)$$

A transformada inversa de Fourier aplicada a equação 2.29, tomando em conta as propriedades da função delta de Dirac, fornece como resultado:

$$W(x, t|x', t') = \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)^n \frac{M_n(x, t, t')}{n!} \right] \delta(x - x') \quad (2.30)$$

Feitas as substituições $t \rightarrow t' + \tau$ e $t' \rightarrow t$, a equação 2.26 agora pode ser escrita na forma,

$$P(x, t + \tau) - P(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)^i \left[\frac{M_i(x, t + \tau, t)}{i!} P(x, t) \right] \quad (2.31)$$

e, se esta última for dividida por τ , o limite $\tau \rightarrow 0$ resulta na expressão,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \sum_{i=0}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right)^i [D_i(x, t) P(x, t)] \quad (2.32)$$

sendo $D_n(x, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} M_n(x, t + \tau, t)/(\tau n!)$. A equação 2.32 define a chamada *expansão de Kramers-Moyal* e a EFP corresponde ao caso particular em que os termos da série se anulam para $n > 2$, sugerindo que os momentos superiores de $P(x, t)$ são nulos. Tal condição é parcialmente garantida pelo *teorema de Pawula* [3, 5]. Para o caso unidimensional, a EFP tem a forma geral,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [D_1(x, t) P(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D_2(x, t) P(x, t)] \quad (2.33)$$

onde os coeficientes $D_1(x, t)$ e $D_2(x, t)$ são funções diretamente relacionadas a flutuação e a dispersão de x . Aplicando-se a EFP ao movimento browniano temos que D_1 corresponde à força de atrito viscoso presente na equação de Langevin, sendo por isso denominado *coeficiente de arrasto* ou “*drift*”, e D_2 é proporcional ao coeficiente da força flutuante decorrente das colisões entre as moléculas do fluido e a partícula browniana. Por isso, D_2 é denominado *coeficiente difusivo*. O formalismo apresentado nesta seção se estende para o caso multidimensional de modo que, caso a variável aleatória seja n -dimensional e descrita por \vec{x} , a EFP correspondente é dada pela expressão:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{x}, t) = \sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial x_n} [D_n(\vec{x}, t) P(\vec{x}, t)] + \sum_{n,m=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_n \partial x_m} [D_{n,m}(\vec{x}, t) P(\vec{x}, t)] \quad (2.34)$$

1.3. Processos não-lineares de Markov

Equações de Fokker-Planck podem ser aplicadas tanto para sistemas em equilíbrio dinâmico, quando a densidade de probabilidade é determinada pela solução estacionária da EFP, como para sistemas fora do equilíbrio, sendo a densidade de probabilidade caracterizada pelas soluções transientes da EFP. No entanto, a forma expressa na equação 2.33 limita-se à descrição de processos estocásticos de propriedade markoviana sendo inadequada para a modelagem de sistemas cujos estados apresentem correlações de longo alcance.

Uma proposta para a modelagem de processos não-markovianos baseia-se na aplicação de equações não-lineares de Fokker-Planck, cujas soluções podem descrever distribuições de probabilidade que fogem a gaussianidade, tais como as distribuições de cauda longa, mesmo para o regime estacionário. A discussão completa sobre os fundamentos e aplicações do formalismo encontra-se na referência [11]. A hipótese fundamental consiste em assumir um processo de Markov não-linear caracterizado pela condição,

$$W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1; u(x)) = W(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; u(x)) \quad (2.35)$$

onde $u(x) = P(x, t_0; u(x))$ é uma densidade de probabilidade inicial. A equação de Chapman-Kolmogorov associada é dada por,

$$W(x, t|x', t'; u) = \int W(x, t|x'', t''; u)W(x'', t''|x', t'; u)dx'' \quad (2.36)$$

Seguindo os mesmos passos descritos na seção anterior, a equação 2.36 é reescrita em termos da expansão de Kramers-Moyal, resultando na equação dinâmica,

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum_{i=0}^{\infty} \left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^i D_i(x, t; u)W(x, t|x', t'; u) \quad (2.37)$$

sendo os coeficientes dados por:

$$D_n(x, t; u) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \int (x - x')^n W(x, t + \tau|x', t; u)dx' \quad (2.38)$$

Truncando a série para $n = 2$, a equação 2.37 recai em uma Fokker-Planck cuja solução é W . Como a equação 2.26 continua válida para este caso, obtêm-se a equação dinâmica para a densidade de probabilidade,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t; u) = -\frac{\partial}{\partial x} [D_1(x, t; u)P(x, t; u)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D_2(x, t; u)P(x, t; u)] \quad (2.39)$$

onde os coeficientes $D_1(x, t; u)$'s e $D_2(x, t; u)$'s são, respectivamente, os coeficientes de arrasto e difusão generalizados. Uma vez que a densidade de probabilidade está univocamente relacionada a u e t_0 é arbitrário, a equação 2.39 pode ser reescrita da forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} [D_1(x, t, P)P(x, t)] + \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D_2(x, t, P)P(x, t)] \quad (2.40)$$

resultando em uma EFP não linear em relação a $P(x, t)$ mas linear em relação a densidade de probabilidade de transição. Entretanto, as formas explícitas dos coeficientes generalizados não possuem uma forma única e, em geral, dependem da evolução dinâmica do processo estocástico a ser modelado.

A EFP para o caso multidimensional, dada a variável aleatória n -dimensional \vec{x} ,

corresponde a expressão:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\vec{x}, t) = \sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial x_n} [D_n(\vec{x}, t, P)P(\vec{x}, t)] + \sum_{n,m=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_n \partial x_m} [D_{n,m}(\vec{x}, t, P)P(\vec{x}, t)] \quad (2.41)$$

2. A Mecânica Estatística Não-Extensiva

2.1. Entropia de Boltzmann-Gibbs

A descrição dos estados de equilíbrio de um sistema físico, um gás por exemplo, se dá por meio de variáveis macroscópicas, desconhecendo-se completamente o comportamento microscópico de suas componentes. O objetivo da *Mecânica Estatística* [9, 10] é preencher esta lacuna, interpretando e predizendo a partir das configurações microscópicas, ou *microestados*, o comportamento termodinâmico do sistema, também chamado de *macroestado*. Classicamente, o estado do sistema é completamente definido se conhecidas às posições e os momentos de cada uma das suas partículas. No espaço de fase, cada microestado do sistema corresponde a um ponto deste espaço definido pelas sn coordenadas generalizadas q_i e sn momentos generalizados p_i ($i = 1, \dots, sn$), onde s é o número de coordenadas de cada partícula. Para $s = 3$, o espaço de fases possui $6n$ dimensões. A dinâmica do sistema é definida pelas equações canônicas de movimento,

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad (2.43)$$

onde $H(p, q)$ é o hamiltoniano do sistema (as $6n$ coordenadas e momentos estão abreviados no símbolo (p, q)). No entanto, para um sistema termodinâmico as dificuldades operacionais intrínsecas à resolução do problema mecânico³ obrigam a construção de uma base teórica probabilística, onde a caracterização do estado termodinâmico se dá por meio de médias estatísticas.

³A solução completa das equações 2.42 e 2.43 exige o conhecimento das condições iniciais para o movimento das partículas.

Associado a um macroestado estão inúmeros microestados, isto é, para o equilíbrio termodinâmico, apesar do movimento incessante das partículas que constituem o sistema, variáveis macroscópicas como pressão, temperatura, potencial químico, volume, entre outros, permanecem inalteradas. Tais variáveis correspondem a médias temporais sobre todos os microestados acessíveis do sistema. Se cada microestado é caracterizado pelas posições e momentos das partículas, é de se esperar que após um certo tempo o sistema passe por todas as configurações microscópicas acessíveis, o que corresponde à descrição de uma trajetória no espaço de fases Σ governada pelas equações 2.42 e 2.43. A trajetória se encontra em uma região limitada do espaço de fases, isto porque tanto o volume real do sistema como sua energia são finitos, restringindo os possíveis valores das coordenadas q_i e momentos p_i .

A trajetória de fase não se distribui uniformemente no volume do espaço de fase onde está confinada, mas, passa frequentemente nas proximidades dos pontos que correspondem aos microestados mais favoráveis ao estado do sistema. Deste modo, dado um elemento de volume no espaço de fases,

$$dpdq = dp_1dq_1dp_2dq_2\dots dp_{sn}dq_{sn} \quad (2.44)$$

o número de pontos representativos da trajetória de fase contidos no elemento de volume para o instante t corresponde a,

$$d\Omega = \rho(q, p, t)dpdq \quad (2.45)$$

sendo $\rho(q, p, t)$ a densidade dos pontos da trajetória de fase no espaço Σ . O número total de estados é então definido pela integral estendida a todo o espaço:

$$\Omega = \int \rho(q, p, t)dpdq \quad (2.46)$$

A razão $\rho(q, p, t)/\Omega$ define uma densidade de probabilidade que só pode ser observada e completamente caracterizada quando o intervalo de observação do sistema for suficientemente dilatado. De fato, num intervalo curto de tempo, é possível que a trajetória de fase não se tenha estendido suficientemente para cobrir todas as possíveis

combinações microscópicas do sistema. O conceito de *ensemble* ou conjunto estatístico, introduzido por Gibbs, é uma alternativa para substituir esta dependência temporal. O ensemble consiste em um conjunto com um grande número η de elementos, onde cada elemento é uma cópia macroscópica idêntica do sistema real, de modo que estão caracterizados pelos mesmos parâmetros termodinâmicos mas as configurações microscópicas são, em geral, distintas. Nestas condições, se o espaço de fase do ensemble é observado em um instante t , a distribuição dos pontos da trajetória de fase corresponde a uma imagem instantânea da distribuição dos pontos coincidente com a que se obteria, observando por um tempo muito longo o sistema que originou o conjunto estatístico. Pela *hipótese ergódica*, a média temporal de uma propriedade do sistema real é igual a média no ensemble, no limite em que $\eta \rightarrow \infty$. Segundo o *teorema de Liouville*, no equilíbrio, a densidade de probabilidade é invariante com o tempo. A função $\rho(q, p, t)$ portanto, caracteriza completamente o ensemble. Conseqüentemente, se $\beta(q, p)$ é uma grandeza mensurável no sistema real, o valor mais provável é dado por:

$$\langle \beta \rangle = \frac{1}{\Omega} \int \beta(q, p) \rho(q, p, t) dp dq \quad (2.47)$$

A contagem dos microestados acessíveis a um sistema termodinâmico em um dado macroestado é caracterizado por Ω . Se por exemplo, o gelo se funde e passa para o estado líquido ocorre um crescimento de Ω , isto porque a ordenação das moléculas no sólido restringe o número de configurações microscópicas acessíveis. Da mesma forma, para a transição líquido-gás, os graus de liberdade para as moléculas da fase gasosa são maiores que da fase líquida, o que implica no aumento Ω . Por outro lado, em ambos os casos observa-se o aumento da entropia S . A idéia de "desordem", frequentemente associada ao aumento da entropia, está então associada ao crescimento do número de microestados acessíveis ao sistema termodinâmico quando o mesmo evolui para um novo estado de equilíbrio.

Resumidamente, se a entropia é definida como $S = f(\Omega)$, esta função deve garantir a propriedade aditiva da entropia para dois sistemas independentes, ou seja, $S = S_1 + S_2$. Dessa forma:

$$f(\Omega) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad (2.48)$$

onde $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ é o número total de microestados. A função que garante a condição imposta pela equação 2.48 é a logarítmica e, conseqüentemente,

$$f(\Omega) \propto \ln(\Omega) \quad (2.49)$$

Em linhas gerais, o elemento de volume $dqdp$ não pode tender arbitrariamente a zero porque é necessário garantir que o volume ocupado pelo ensemble do sistema no espaço de fase deve conter pelo menos um ponto representativo da trajetória de fase. Desse modo, define-se,

$$d\Gamma = \frac{dpdq}{h^s} \quad (2.50)$$

onde Γ é o volume no espaço de fase ocupado pelo ensemble do sistema e h é a constante de Planck que corresponde ao menor volume possível no espaço de fase. A entropia pode ser definida a partir de Γ levando à equação:

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (2.51)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A equação 2.51 foi originalmente proposta por Boltzmann [10] e é a primeira a estabelecer uma conexão direta entre uma variável termodinâmica e a dinâmica microscópica de sistemas termodinâmicos.

2.2. A Entropia de Tsallis

A *Mecânica Estatística Não-Extensiva* [31], também conhecida como *Estatística de Tsallis*, teve início em 1988 com o trabalho pioneiro de Constantino Tsallis [16], físico brasileiro que propôs uma forma generalizada para a entropia, dada pela expressão, considerando um espaço de estados discreto:

$$S_q = \begin{cases} k \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q-1} & \text{se } q \neq 1; \\ -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln(p_i) & \text{se } q = 1. \end{cases} \quad (2.52)$$

O expoente q é denominado *índice entrópico*, W define o número de microestados acessíveis ao sistema e p_i é a probabilidade associada a i -ésimo microestado. Na literatura especializada S_q é comumente denominada *q-entropia*. Se o espaço de estados é contínuo a *q-entropia*, para o caso unidimensional, recai na expressão:

$$S_q = \begin{cases} k \frac{1 - \int P^q(x) dx}{q - 1} & \text{se } q \neq 1; \\ -k_B \int P(x) \ln(P(x)) dx & \text{se } q = 1. \end{cases} \quad (2.53)$$

Conforme as equações 2.52 e 2.53, a forma entrópica proposta por Tsallis tem a entropia Boltzmann-Gibbs como caso particular, cuja expressão é recuperada se aplicado o limite $q \rightarrow 1$ a S_q . A q -entropia é não-aditiva para $q \neq 1$, ou seja, dados dois sistemas independentes, A e B , de modo que suas respectivas probabilidades não estejam correlacionadas, a entropia do sistema composto ($A \cup B$) obedece a relação:

$$S_q(A \cup B) = S_q(A) + S_q(B) + (1 - q)S_q(A)S_q(B) \quad (2.54)$$

A interpretação física para a aditividade da entropia de Boltzmann-Gibbs é que esta grandeza é *extensiva*, isto é, é proporcional ao tamanho do sistema. No entanto, é precipitado afirmar que a equação 2.54 caracteriza os sistemas A e B como *não-extensivos*, uma vez que, a não-aditividade é uma condição necessária mas não suficiente para caracterizar um sistema como não-extensivo. Conforme Tsallis⁴ [31]:

"Durante muitos anos, esta propriedade tem sido relatada na literatura como *não-extensividade*. Isto é, em certo sentido, inadequado. De fato, torna-se claro que, para uma vasta gama de sistemas, existem valores especiais de q para os quais a entropia não-aditiva S_q é extensiva. O nome "Mecânica Estatística Não-Extensiva", em si, tem sido cunhado devido a esta propriedade. No nível da mecânica estatística, esse nome não é, de fato, inadequado, uma vez que os sistemas hamiltonianos para os quais se espera que esta teoria se aplique, são aqueles com interações de longo alcance, cuja energia total é pre-

⁴Nota de rodapé, página 44.

cisamente não-extensiva no sentido termodinâmico.”

A construção do *ensemble canônico* no contexto da Mecânica Estatística Não-Extensiva, necessária para estabelecer a conexão com a Termodinâmica, não é trivial e, desde a proposição inicial do formalismo, esteve sujeita a diferentes versões [16, 31–33]. Basicamente, a cada versão foi proposta uma expressão diferente para a equação de vínculo associado à energia interna do sistema, com o objetivo de corrigir inconsistências na expressão do conjunto de probabilidades $\{p_i\}$ que maximiza S_q .

A versão mais usada atualmente foi proposta por Tsallis *et al* [33] e será descrita aqui. Para isso, considere os vínculos,

$$\sum_{i=1}^W p_i = 1 \quad (2.55)$$

e

$$U_q = \sum_{i=1}^W p'_i \epsilon_i \quad (2.56)$$

onde ϵ_i é a energia para o i -ésimo estado, U_q é a energia interna não-extensiva do sistema e p'_i é a *probabilidade de Escort*, dada pela expressão:

$$p'_i = \frac{p_i^q}{\sum_{k=1}^W p_k^q} \quad (2.57)$$

Aplicando-se o método dos multiplicadores de Lagrange, tem-se a função auxiliar,

$$R(p_i) = S_q + \lambda_1 \left(1 - \sum_{i=1}^W p_i \right) + \lambda_2 \left(U_q - \sum_{i=1}^W p'_i \epsilon_i \right) \quad (2.58)$$

sendo λ_1 e λ_2 os multiplicadores. A extremização de $R(p_i)$ recai na expressão,

$$\frac{\partial R(p_i)}{\partial p_j} = -\frac{q p_j^{q-1}}{q-1} - \lambda_1 - \frac{\lambda_2 q \epsilon_j p_j^{q-1}}{\sum_{j=1}^W p_j^q} + \frac{\lambda_2 q U_q p_j^{q-1}}{\sum_{j=1}^W p_j^q} = 0 \quad (2.59)$$

e, após breve manipulação algébrica, obtém-se a equação,

$$p_i = A_q \left[1 - B_q (1 - q) (\epsilon_i - U_q) \right]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.60)$$

sendo $A_q = [q/(\lambda_1(1-q))]^{1/(1-q)}$ e $B_q = \lambda_2/\sum_{j=1}^W p_j^q$. Pela equação 2.55, é possível reescrever a equação 2.60 na forma:

$$p_i = \frac{[1 - B_q(1-q)(\epsilon_i - U_q)]^{\frac{1}{1-q}}}{\sum_{i=1}^W [1 - B_q(1-q)(\epsilon_i - U_q)]^{\frac{1}{1-q}}} = \frac{1}{Z_q} [1 - B_q(1-q)(\epsilon_i - U_q)]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.61)$$

A distribuição de probabilidade para o ensemble canônico na estatística de Tsallis obedece a exponenciais generalizadas, sendo Z_q a correspondente função de partição. O caso limite $q \rightarrow 1$ na equação 2.58 implica,

$$p_i \propto e^{-\lambda_2 \epsilon_i} \quad (2.62)$$

o que está de acordo com a maximização da entropia de Boltzmann-Gibbs.

Dado um espaço de estados contínuo caracterizado pela variável x (unidimensional, por questão de simplicidade), a densidade de probabilidade pode ser escrita na forma geral,

$$P(x) = A[1 - B(1-q)f(x)]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.63)$$

Se $f(x) \propto x^2$ a equação 2.63 é denominada *q-gaussiana* pois, para o caso limite $q \rightarrow 1$, a distribuição gaussiana é recuperada. Considerando a *q-gaussiana*,

$$P(x) = A[1 - B(1-q)(x - x_0)^2]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.64)$$

é fácil verificar que a mesma obedece às seguintes propriedades:

- Se $1 < q < 3$, então $P(x)$ é normalizável, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = 1 \quad (2.65)$$

e a constante de normalização A é dada pela expressão,

$$A = \left\{ \left[\frac{B(q-1)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(\frac{1}{1-q})}{\Gamma(\frac{3-q}{2(q-1)})} \right\}^{\frac{2}{3-q}} \quad (2.66)$$

onde $\Gamma(x)$ é a função gama.

- Se $1 < q < 3$, então o primeiro momento da distribuição é finito, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} xP(x)dx = \bar{x} \quad (2.67)$$

Resolvendo a integral, têm-se que $\bar{x} = x_0$

- Se $1 < q < 5/3$, então a variância da q-gaussiana é finita, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (x - x_0)^2 P(x)dx = \sigma^2 \quad (2.68)$$

Resolvendo a integral, têm-se que $\sigma^2 = 1/[B(5 - 3q)]$

- Se $q < 1$ então $P(x)$ será positivo definida apenas para um intervalo finito em x e pontos de corte são impostos à distribuição.

O índice entrópico altera a largura da distribuição, conforme ilustra a figura 2.1 onde a equação 2.64 foi simulada para cinco valores distintos de q – fixados os valores $A = B = 1$ e $x_0 = 0$. Claramente, quanto maior o valor do índice entrópico, maior a largura da distribuição e mais acentuado é o comportamento do tipo cauda longa atribuído a q-gaussiana.

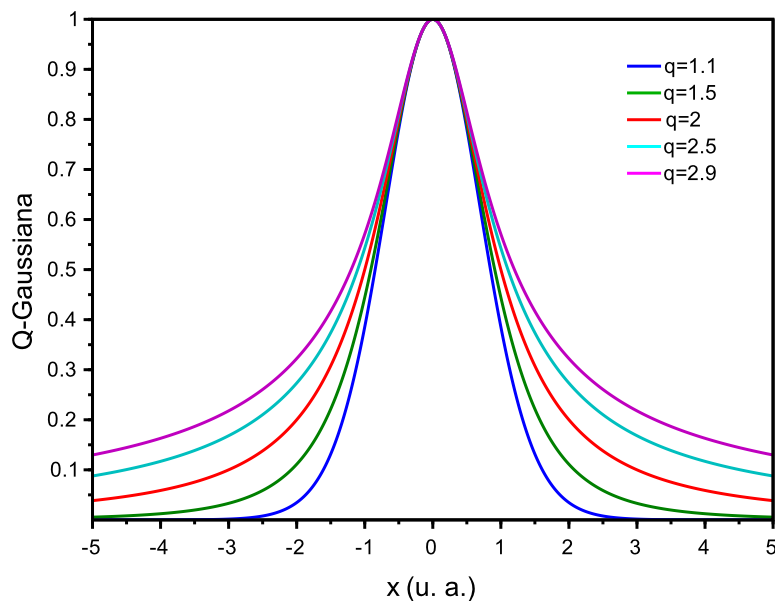


Figura 2.1: Simulação da distribuição q-gaussiana, dada pela equação 2.64, para diferentes índices entrópicos q . Foram atribuídos os valores $A = B = 1$ e $x_0 = 0$.

3. Modelos Estocásticos Não-Aditivos

3.1. Q -entropia e EFP não linear

A primeira conexão entre a Mecânica Estatística Não-Extensiva e equações não-lineares de Fokker-Planck foi explorada por Plastino e Plastino [26] que propuseram a equação unidimensional,

$$\frac{\partial}{\partial t}[P(x, t)] = -\frac{\partial}{\partial x}[K(x)P] + \frac{D}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}[P^{2-q}] \quad (2.69)$$

onde $K(x)$ é o coeficiente de drift, o expoente q corresponde ao índice entrópico de Tsallis e D é o coeficiente de difusão – constante e positivo definido. A equação 2.69 estabelece um modelo estocástico para processos difusivos anômalos cuja solução estacionária maximiza a entropia de Tsallis. Definindo a densidade de corrente $J(x, t)$ pela expressão,

$$J(x, t) = K(x)P - \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x}[P^{2-q}] \quad (2.70)$$

obtem-se a equação de continuidade,

$$\frac{\partial}{\partial t}[P(x, t)] + \frac{\partial}{\partial x}[J(x, t)] = 0 \quad (2.71)$$

Schwämmle *et al* [27, 28], analisaram a conexão entre classes de equações não-lineares de Fokker-Planck e formas entrópicas, com ênfase nas entropias de Boltzmann-Gibbs e de Tsallis considerando processos do tipo Oerstein-Uhlenbeck ($K(x) = -\gamma x$). Explorando uma generalização do *teorema H* [10], os autores demonstraram que além da equação de Plastino para um regime de difusão anômala, existe uma classe associada à q -entropia de Tsallis que descreve o regime de difusão normal, cuja forma unidimensional é dada pela expressão,

$$\frac{\partial}{\partial t}[P(x, t)] = -\frac{\partial}{\partial x}[(-\gamma x)[P(x, t)]^m] + \frac{Q}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}[P(x, t)] \quad (2.72)$$

Com base no formalismo proposto por Frank [11], as equações supracitadas são obtidas a partir dos coeficientes generalizados,

$$D_1(x, t, P) = - \left(\frac{dU}{dx} \right) P^{m-1} \quad (2.73)$$

e

$$D_2(x, t, P) = \frac{D}{2} P^{n-1} \quad (2.74)$$

onde $U(x) = - \int K(x) dx$ equivale a um potencial generalizado. Neste contexto e considerando o caso unidimensional, a equação não linear de Fokker-Planck é dada pela expressão,

$$\frac{\partial}{\partial t} [P(x, t)] = - \frac{\partial}{\partial x} \left[- \left(\frac{dU}{dx} \right) P^m \right] + \frac{D}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [P^n] \quad (2.75)$$

e a densidade de corrente correspondente por,

$$J(x, t) = - \left(\frac{dU}{dx} \right) P^m - \frac{D}{2} \frac{\partial}{\partial x} [P^n] \quad (2.76)$$

As classes associadas à entropia de Tsallis, conforme Schwämmle [28], ocorrem para $n - m = 1 - q$ e $\Delta U \propto (x - x_0)^2$. Em particular, a equação de Plastino é obtida para $m = 1$ e $n = 2 - q$.

Define-se o regime estacionário quando, para o limite de tempos longos, a densidade probabilidade não varia mais no tempo, ou seja, $P(x, t) \rightarrow P_s(x)$. Para um sistema dinâmico, tal regime está associado a um estado de equilíbrio que pode ou não ser estável. Nestas condições tem-se que,

$$\frac{\partial}{\partial x} [J(x, t)] = 0 \rightarrow J_s = \text{constante} \quad (2.77)$$

A densidade de probabilidade estacionária $P_s(x)$ tem que se anular para as condições de regularidade $x \rightarrow \pm\infty$ o que, conforme a equação 2.76, implica em $J_s = 0$. É fácil verificar que a solução estacionária da equação 2.75 corresponde a exponencial generalizada,

$$P_S(x) = C_0 \left[1 - C_1 \frac{(n - m) \Delta U(x)}{n D} \right]^{\frac{1}{n-m}} \quad (2.78)$$

onde $C_0 = P(x_0, t_0)$ é a constante de normalização, $C_1 = 2C_0^{m-n}$ e $\Delta U = U(x) - U(x_0)$. Supondo que a equação 2.78 descreve o regime estacionário de um processo difusivo, ΔU corresponde à energia total necessária para conduzir a substância do estado de máxima concentração, relacionada à condição inicial $P(x_0, t_0)$, ao regime de equilíbrio dinâmico que é caracterizado pelo estado estacionário.

Plastino e Plastino [26] propuseram uma solução dependente do tempo restrita a processos do tipo Ornestein-Unlenbeck. Neste caso, a solução transiente encontrada corresponde a q-gaussiana para cada instante de tempo t^5 , ou seja,

$$P(x, t) = D(t) [1 - \beta(t)(1 - q)(x - x_0(t))^2]^{\frac{1}{1-q}} \quad (2.79)$$

onde $D \rightarrow C_0$, $\beta \rightarrow C_1$ e $x_0 \rightarrow cte$ quando o regime estacionário é atingido. Substituindo a solução 2.79 na equação 2.69, para $K(x) = -\alpha(x - x_0)$ (α é constante positivo definida), emergem duas equações diferenciais ordinárias e acopladas, cujas soluções são os coeficientes $D(t)$ e $\beta(t)$. Sem muita complicação, é possível reescrevê-las em termos de uma única equação diferencial ordinária dada por:

$$\frac{d}{dt}D(t) = \alpha D(t) - Q(2 - q)\beta(t_0)[D(t_0)]^{-2}[D(t)]^{4-q} \quad (2.80)$$

Obtida uma solução para D , o coeficiente β é determinado pela relação:

$$\beta(t) = \beta(t_0) \left(\frac{D(t)}{D(t_0)} \right)^2 \quad (2.81)$$

Já a equação 2.72 ainda não possui uma solução analítica conhecida – é fácil verificar que a equação 2.79 corresponde a uma solução apenas no limite para o regime estacionário. Uma solução numérica é apresentada na referência [28].

3.2. Modelagem Física

A modelagem da dinâmica estocástica pode ser feita tanto por equações diferenciais estocásticas, que descrevem a evolução temporal da variável aleatória, como por

⁵A notação segue a adotada pelos autores na referência [26].

equações de continuidade, que descrevem a evolução temporal da densidade de probabilidade associada ao espaço de fase da variável aleatória. Um aspecto importante deste contexto é que a presença de propriedades tais como, auto-similaridade, fractalidade e/ou memória de longo prazo nas séries temporais da variável aleatória, também influenciam a forma característica da distribuição de probabilidade correspondente.

Tendo em vista a segunda abordagem, a conexão entre equações não-lineares de Fokker-Planck e a Mecânica Estatística Não-Extensiva fornece uma base teórica consistente para a modelagem de processos cuja dinâmica estocástica, em um contexto mais geral, não pode ser descrita por uma cadeia linear de Markov. As distribuições de probabilidade que emergem do formalismo, fora do caso limite para o índice entrópico, são do tipo cauda longa, mesmo para o regime estacionário que remete a um estado de equilíbrio do sistema.

Apesar do exposto, é importante salientar que a construção de modelos com o termo de arrasto não linear é pouco explorada na literatura pois tal condição não é necessária, por exemplo, para remeter a um comportamento difusivo anômalo [26–28]. Consequentemente, uma interpretação física para o mesmo não é discutida na literatura. Neste sentido, como base nas equações 2.72 e 2.75, o termo pode ser reescrito na forma,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{dU}{dx} \right) P^m \right] = \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right) P^m - mD_1 \frac{\partial P}{\partial x} \quad (2.82)$$

onde a equação 2.73 foi utilizada. Observe que o primeiro termo do segundo membro não caracteriza um fluxo mas pode ser associado a um efeito de fonte. Isto sugere que o comportamento descrito pela equação 2.82 é, no mínimo, análogo ao descrito por uma equação de continuidade inhomogênea – cujo termo difusivo pode ou não ser linear. No próximo capítulo, são apresentados alguns modelos, baseados no formalismo acima exposto, para diferentes sistemas – fluidos superesfriados, pites de corrosão e fontes cósmicas de raios X. Todos os casos tratados correspondem ou a um estado de equilíbrio, ou a um regime quase estacionário, o que permite caracterizar as distribuições típicas por meio da equação 2.78 e, a princípio, não requerem um uso computacional elevado.

Aplicações e Resultados

1. Difusividade em líquidos superesfriados

1.1. Lei de Arrhenius

A Cinética Química descreve a relação entre a velocidade de uma reação química e as concentrações dos elementos envolvidos no processo, por intermédio de uma lei de potência cuja constante de proporcionalidade - a *constante cinética* k - varia com a temperatura. Para reações químicas no equilíbrio dinâmico, a dependência de k com a temperatura T é frequentemente descrita pela lei de Arrhenius [34] que consiste na relação,

$$\frac{\partial(\ln(k))}{\partial(\frac{1}{T})} = -\frac{E_a}{k_B} \quad (3.1)$$

onde E_a é a energia de ativação e k_B é a constante de Boltzmann. Sendo E_a constante, conforme a equação 3.1, a constante cinética decai exponencialmente com o inverso da temperatura.

A necessidade de uma interpretação mecânico-estatística para a energia de ativação conduziu ao desenvolvimento das bases teóricas atuais da Cinética Química [35]. Neste contexto, destaca-se a *Teoria Cinética das Colisões* [36–38], que supõe a reação química como fruto de colisões entre as moléculas dos reagentes mas, apenas uma fração das colisões teria energia suficiente para conduzir a formação dos produtos. Tolman [39] interpreta a energia de ativação como a diferença entre a energia média das moléculas que reagem e a energia média de todos os elementos constituintes do sistema. Eyring [40] propôs as bases da *Teoria do Estado de Transição* e, dentre as generalizações posteriormente desenvolvidas para a teoria, destacam-se os formalismos de Eckart [41], Wigner [42] e Bell [43], que incluíram efeitos de tunelamento quântico para a descrição da energia de ativação. Truhlar [44], em uma abordagem mais recente, propõe a otimização da taxa de reação baseada em critérios variacionais. Um modelo alternativo foi proposto

por Kramers [45] que, a partir de um modelo de difusão para reações químicas, interpreta a energia de ativação através de soluções estacionárias e dependentes da temperatura de uma equação de Fokker-Planck.

Apesar do que foi exposto acima, a literatura especializada tem relatado nos últimos anos uma série de sistemas cujo comportamento desvia significativamente da lei de Arrhenius, pressupondo uma dependência entre a energia de ativação e a temperatura [46–48]. Foram identificados dois comportamentos característicos para o desvio de linearidade no plot $\ln(k) \times \frac{1}{T}$ [49] descritos como *sub-Arrhenius*, associado a predominância de efeitos de tunelamento quântico, e *super-Arrhenius*, quando fenômenos de transporte clássicos predominam. Nishiyama *et al* [50], em seu trabalho sobre a dependência entre as taxas de respiração da *Camellia Japonica* e a temperatura, adotaram uma função quadrática para a descrição dos regimes não-lineares. Uma descrição matemática alternativa foi proposta por Aquilanti *et al* [51] que definem a constante de velocidade em termos da exponencial deformada (ou d-exponencial),

$$k(T) = A \left(1 - d \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^{\frac{1}{d}} \quad (3.2)$$

onde A , ϵ e d são parâmetros fenomenológicos, e o limite $d \rightarrow 0$ recupera a lei de Arrhenius usual. No entanto, apesar de bem sucedida como função de ajuste para dados experimentais, nenhuma interpretação fenomenológica consistente foi proposta para a equação 3.2.

1.2. Líquidos superesfriados e transição vítrea

Somente no estado sólido, dentre os estados físicos da matéria, ocorre um padrão regular de ordenação espacial dos seus constituintes (átomos ou moléculas), formando uma estrutura denominada *rede cristalina* [52]. No entanto, há uma vasta gama de materiais sólidos cuja estrutura interna não segue quaisquer padrões de regularidade espacial sendo geralmente denominados de sólidos *não-cristalinos* [53]. O aspecto crucial que distingue os sólidos cristalinos dos não-cristalinos está associado ao processo de transição de fase líquido-sólido: enquanto sólidos cristalinos passam por uma transição

de fase de primeira ordem¹, a formação dos sólidos não-cristalinos, em geral, ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas e a substância se encontra em um estado intermediário, metaestável, entre as fases líquida e sólida².

Vidros podem ser classificados como sólidos não-cristalinos formados a partir de um processo denominado de *transição vítrea*, cuja faixa de temperaturas correspondente é menor que a temperatura de fusão T_f (transição de fase de 1ª ordem). Submetido a um processo de rápido resfriamento, o líquido atinge temperaturas inferiores a T_f sem solidificar, atingindo um estado metaestável denominado de “*superesfriamento*” [53, 54]. A figura 3.1 ilustra o diagrama de fase de uma substância que apresenta transição vítrea.

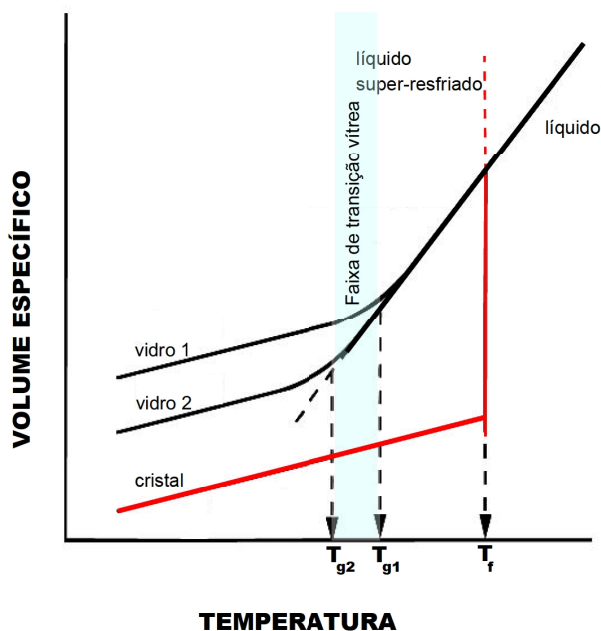


Figura 3.1: Diagrama de fase de uma substância que apresenta transição vítrea. A linha em vermelho indica a curva de cristalização e as linhas em preto evidenciam a dependência da temperatura de transição vítrea com a taxa de resfriamento.

O arranjo das moléculas no estado vítreo é similar aquele observado no líquido superesfriado imediatamente antes de atingir as temperaturas de transição vítrea, isto porque o líquido superesfriado possui alta viscosidade e esta cresce com a redução de temperatura. Desse modo, os graus de liberdade moleculares são cada vez mais restritos – macroscopicamente o volume do líquido diminui com a redução de temperatura – sendo bloqueados quando o estado vítreo é atingido.

¹A mudança de uma fase para a outra é abrupta, mantendo-se fixo o parâmetro de controle, por exemplo, a temperatura.

²Apesar da mudança de fase ocorrer para uma variação contínua da temperatura – o parâmetro de controle – é um equívoco pensar que se trata de uma transição de fase de segunda ordem.

A temperatura de referência T_g para a qual finda a transição vítrea não é fixa e depende da taxa de resfriamento a qual o líquido é submetido. Basicamente, quanto mais lento o processo de resfriamento menor o valor de T_g que será denominada *temperatura de transição vítrea*.

1.3. Comportamento não-Arrhenius para a difusividade

A dependência entre o coeficiente de difusão D e a temperatura T para fenômenos de transporte em diversos sistemas, tais como meios sólidos ou porosos, tem sido tratada por um comportamento do tipo *Arrhenius* [34], obedecendo a relação,

$$\frac{\partial(\ln(D))}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{k_B} \quad (3.3)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e E_a a energia de ativação para processos difusivos, geralmente tratada como uma constante. No entanto, o surgimento de técnicas experimentais mais eficazes para o estudo dos mecanismos de reações químicas e transporte iônico, que permitem acesso a medidas mais precisas mesmo para pequenas variações de $1/T$, tem revelado uma série de sistemas cujo comportamento desvia da linearidade para o ajuste $\ln(D) \times 1/T$, o que sugere uma dependência da energia de ativação com a temperatura.

Trabalhos experimentais recentes [55–61] têm relatado um comportamento do tipo não-Arrhenius para processos difusivos em líquidos superesfriados próximo a temperatura de transição vítrea. Nestes materiais a curva experimental da difusividade em função da temperatura apresenta um desvio negativo da linearidade, o que caracteriza um comportamento do tipo super-Arrhenius. Em particular, o procedimento experimental adotado nos trabalhos de Matthiesen [55] e Smith [56], fornece medidas de difusividade em função da temperatura que podem ser modeladas a partir de um exponencial generalizada. O objetivo deste trabalho consiste em fornecer uma interpretação física para o comportamento não-Arrhenius da difusividade em líquidos superesfriados.

1.4. Modelo difusivo para líquidos superesfriados

Supondo um modelo unidimensional, considere $C(x, t)$ a concentração de um líquido superesfriado cuja evolução dinâmica obedece equação não-linear de Fokker-Planck,

$$\frac{\partial}{\partial t}[C(x, t)] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[-\left(\frac{dU}{dx}\right) C^m \right] + \Gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2}[C^n] \quad (3.4)$$

para a qual, os coeficientes de arrasto e difusão generalizados correspondem,

$$D_1(x, C) = -\left(\frac{dU}{dx}\right) C^{m-1} \quad (3.5)$$

e

$$D_2(x, C) = \Gamma C^{n-1} \quad (3.6)$$

onde $U(x)$ é um potencial generalizado, Γ é um parâmetro dependente da temperatura e os expoentes m e n (ambos $\neq 1$) definem comportamentos não lineares para a difusão e o arrasto. Desse modo, impostas as condições de regularidade para $x \rightarrow \pm\infty$, a solução estacionária é dada pela expressão,

$$C_S(T) = C_0 [1 - (n - m)f(T)E]^{1/(n-m)} \quad (3.7)$$

onde C_0 corresponde a uma constante de normalização parametrizada pela temperatura, $f(T) = C_0^{m-n}/n\Gamma$ e $E = U(x) - U(x_0)$. Caso a equação 3.7 descreva o regime estacionário de uma substância difusora, a barreira de potencial E define a energia necessária para conduzir a substância do estado de máxima concentração, caracterizada pela concentração inicial, ao regime de equilíbrio dinâmico. Para garantir a robustez do modelo, a condição limite $m \rightarrow n$ deve recuperar a forma clássica da equação de Arrhenius. Isto implica em três condições: $n = 2$, o que fornece um coeficiente de difusão diretamente proporcional à concentração, $D_0 = \Gamma C_0$ é independente da temperatura e $f(T) \propto 1/T$. A partir de tais condições, é possível verificar que a taxa de variação do coeficiente de difusão (conforme

a equação 3.6) com a temperatura corresponde a expressão,

$$\frac{1}{D_S} \frac{dD_S}{dT} = \frac{E}{\kappa T^2} \left(\frac{D_S}{D_0} \right)^{m-2} \quad (3.8)$$

onde $D_2 \rightarrow D_S$ e κ é uma constante de proporcionalidade. É possível reescrever a equação 3.8 na forma,

$$\kappa \frac{\partial}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} [\ln D_S] = -E \left(\frac{D_S}{D_0} \right)^{m-2} \quad (3.9)$$

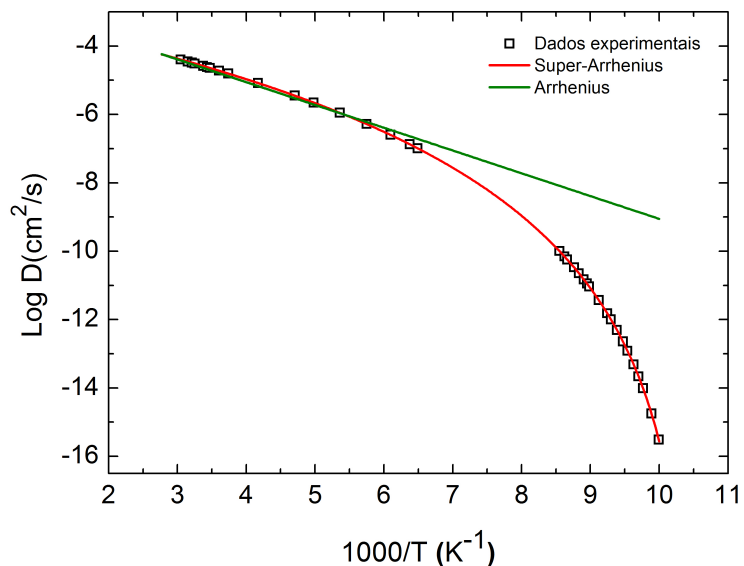
O lado esquerdo da equação 3.9 define uma energia de ativação generalizada E_G que depende da temperatura. É importante notar que no limite $m \rightarrow 2$ tem-se que $\frac{E}{\kappa} \rightarrow \frac{E_a}{k_B}$. Por fim, a dependência explícita de E_G com a temperatura é dada por,

$$E_G = E \left[1 - (2 - m) \frac{E}{\kappa T} \right]^{-1} \quad (3.10)$$

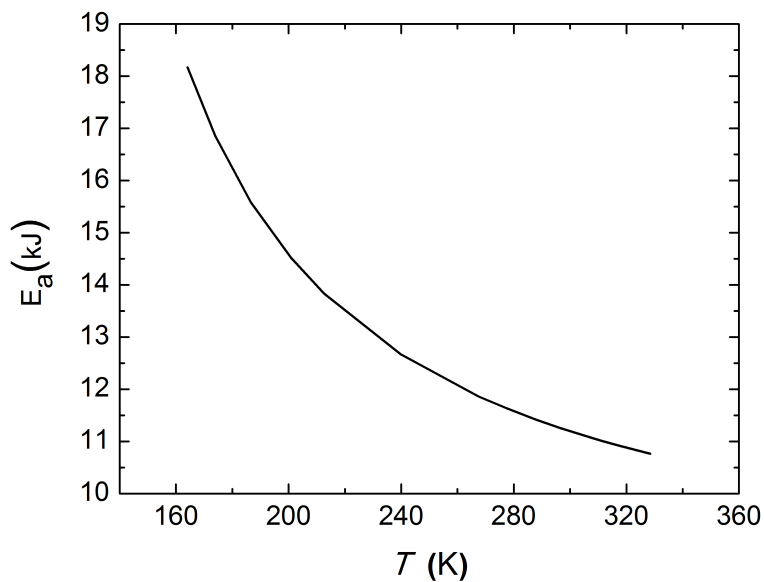
1.5. Aplicações

Como primeira aplicação do modelo proposto, serão analisados os resultados descritos na referência [55], que propõe uma metodologia experimental para caracterizar a energia de ativação e a difusividade em um líquido superesfriado próximo da temperatura de transição vítrea T_g . O método consiste em cobrir uma monocamada de um gás inerte com um filme fino amorfo. O filme é aquecido acima da sua temperatura T_g , e passa a se comportar como um líquido superesfriado, permitindo a permeação do gás inerte através do filme.

Medidas de temperatura e taxa de permeação do gás são utilizados para determinar a difusividade do próprio líquido. A aplicação do modelo aos resultados experimentais é ilustrada nas figuras 3.2(a) e 3.2(b). A linha pontilhada na figura 3.2(a) representa o ajuste do modelo clássico de Arrhenius (ver equação 3.3) e a linha em vermelho ao ajuste do coeficiente de difusão generalizado do modelo proposto ($\chi^2 < 10^{-7}$). A figura 3.2(b) exhibe a energia de ativação, para a faixa de temperatura entre $100 < T < 350K$, simulada a partir da equação 3.10.



(a)



(b)

Figura 3.2: Em (a), resultados experimentais para a medida de difusividade em líquidos superesfriados (quadrados abertos). A linha em verde corresponde ao modelo usual de Arrhenius. A linha em vermelho corresponde ao ajuste do modelo proposto (equação 3.9), para os dados de líquidos superesfriados e permeação do Kr. Em (b), simulação da energia de ativação como função da temperatura, usando a equação 3.10.

A segunda aplicação do modelo consiste na análise dos dados da referência [56], onde os autores investigaram a dependência da difusividade com a temperatura para líquidos superesfriados com diferentes concentrações de metanol e etanol. O método experimental é o mesmo discutido anteriormente (ver referência [55]). Cada curva da figura 3.3 está associada a uma diferente concentração da mistura metanol/etanol, os símbolos correspondem a medidas de difusividade a partir da permeação do kriptônio e as linhas contínuas ao ajuste do coeficiente de difusão generalizado. Sendo ($\chi^2 < 10^{-5}$), a concordância entre os dados experimentais e o modelo proposto é satisfatória.

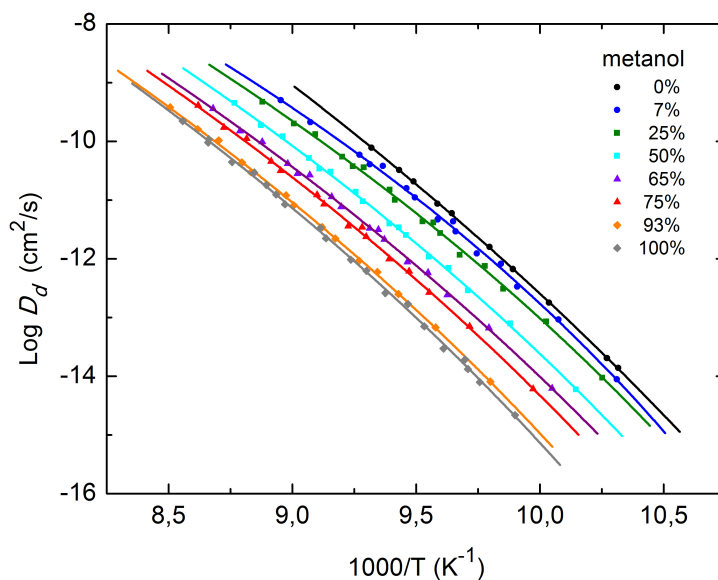


Figura 3.3: Ajuste do modelo generalizado para a difusividade obtida da permeação do Kr em camadas de diferentes composições de metanol/etanol. Os pontos representam dados experimentais e as linhas contínuas o ajuste do modelo proposto.

1.6. Discussão

O formalismo proposto garante uma interpretação física para o comportamento super-Arrhenius observado em processos difusivos de líquidos superesfriados próximo à temperatura de transição vítrea. O coeficiente de difusão, representado pela equação 3.6, apresenta um ajuste satisfatório aos dados experimentais. Apesar da ênfase em casos que envolvem o comportamento super-Arrhenius, os casos sub-Arrhenius também podem

ser interpretados a partir do formalismo proposto, onde o parâmetro de concavidade (ou convexidade) é o expoente m . Em resumo, podemos constatar que:

- A difusividade e a energia de ativação são leis de potência da temperatura absoluta.
- O limite $m \rightarrow 2$ recupera a lei Arrhenius clássica e a energia de ativação de Tolman, ou seja, trata-se de um caso particular da metodologia proposta.
- Os casos estudados fornecem pistas para uma descrição fenomenológica dos desvios da lei de Arrhenius: moléculas muito próximas se movem cooperativamente de forma que, qualquer que seja a energia de ativação, esta é suprimida por processos de relaxação.

O modelo parece ser uma ferramenta alternativa para a compreensão dos processos que ocorrem no sentido inverso, ou seja, quando o líquido superresfriado é submetido a uma redução de temperatura e transita para o estado vítreo – formação de vidros. Por fim, a equação 3.9 fornece *insights* sobre os fenômenos do tipo não-Arrhenius, tais como processos não-exponenciais.

2. Uma visão alternativa para a Cinética Química

2.1. Taxa de reação e equação de reação-difusão

A velocidade de uma reação química, também denominada *taxa de reação*, é a medida da variação temporal das concentrações dos elementos químicos envolvidos na reação – reagentes e produtos. Considere uma reação simples, dada pela equação de balanceamento,



onde A e B são os elementos químicos que descrevem, respectivamente, o reagente e o produto da reação. Simbolizando por $C(\vec{r}, t)$ a concentração instantânea de uma substância e supondo que a concentração inicial de B é nula, o *Princípio de Conservação da*

Massa é expresso por,

$$C_A(\vec{r}, t) + C_B(\vec{r}, t) = C_A(\vec{r}, 0) \quad (3.12)$$

sendo $C_A(\vec{r}, 0)$ a concentração inicial do reagente. A variação total no tempo da equação 3.12 implica na igualdade entre as taxas, ou seja:

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} \quad (3.13)$$

A equação 3.13 está sujeita às seguintes restrições:

- A concentração do reagente diminui à medida que a reação química transcorre, ou seja, $(dC_A/dt) < 0$. Consequentemente, $(dC_B/dt) > 0$.
- A variação total no tempo de $C(\vec{r}, t)$ é dada por,

$$\frac{d}{dt}C(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t}C(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}C \cdot \vec{v} \quad (3.14)$$

sendo \vec{v} a velocidade de fluxo. A velocidade de reação corresponde ao primeiro termo do segundo membro da equação 3.14. Definindo $\vec{J} = C\vec{v}$ e considerando $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$ tem-se,

$$\frac{d}{dt}C(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t}C(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (3.15)$$

sendo esta uma equação de continuidade.

- A equação 3.15 é inhomogênea uma vez que \vec{J} não contabiliza o balanço entre a criação e a destruição das moléculas da substância durante a reação química.

Trata-se de um processo de *reação-difusão*, ou seja, as moléculas que compõem a substância estão sujeitas, simultaneamente, a fenômenos de transporte e a reações químicas. Considere $C(\vec{r}, t)$ a concentração de uma substância contida em um determinado volume V para o instante de tempo t . Após um intervalo de tempo Δt , a quantidade total de substância para o mesmo volume, supondo um processo de reação-difusão, é dada por,

$$\int_V C(\vec{r}, t + \Delta t) dV = \int_V C(\vec{r}, t) dV - \oint_S \vec{J} \cdot \hat{n} dS \Delta t + \int_V f(\vec{r}, t) dV \Delta t \quad (3.16)$$

sendo $\vec{J} = \vec{J}(\vec{r}, t)$ a densidade de corrente associada apenas ao fluxo da substância através da superfície S – que enclausura o volume V – e $f(\vec{r}, t)$ é uma espécie de *densidade de*

reação por unidade de tempo, ou seja, contabiliza a quantidade resultante de substância no balanço entre criação e destruição de moléculas devido ao processo de reação química.

A equação 3.16 pode ser reescrita na forma:

$$\int_V \left(\frac{C(\vec{r}, t + \Delta t) - C(\vec{r}, t)}{\Delta t} \right) dV = - \oint_S \vec{J} \cdot \hat{n} dS + \int_V f(\vec{r}, t) dV \quad (3.17)$$

Conforme o *Teorema de Gauss*³, tem-se que,

$$\oint_S \vec{J} \cdot \hat{n} dS = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV, \quad (3.18)$$

e para o limite $\Delta t \rightarrow 0$, chega-se a equação:

$$\int_V \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} - f(\vec{r}, t) \right) dV = 0 \quad (3.19)$$

Uma vez que V é arbitrário na equação 3.19, cabe a condição trivial,

$$\frac{\partial}{\partial t} C(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = f(\vec{r}, t), \quad (3.20)$$

ou seja, a evolução dinâmica da concentração é governada por uma equação de continuidade inhomogênea. Na prática, apesar da generalidade da equação 3.20, as formas explícitas das grandezas \vec{J} e $f(\vec{r}, t)$ não são únicas e dependem, respectivamente, dos fenômenos de transporte e dos tipos de reações químicas envolvidos no processo.

2.2. EFP não linear para processos de reação-difusão

Combinadas as equações 3.13, 3.15 e 3.20, tem-se que,

$$f_A(\vec{r}, t) = -f_B(\vec{r}, t) \quad (3.21)$$

³O fluxo de um campo vetorial através de uma superfície fechada S é igual a integral volumétrica do divergente do mesmo campo, sendo o último um tipo de densidade volumétrica de fontes de campo. Na física, o teorema é mais conhecido por *Lei de Gauss*.

Por hipótese, considere $f(\vec{r}, t) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\eta}(\vec{r}, t)$, onde $\vec{\eta}(\vec{r}, t)$ é um campo vetorial que não possui divergência nula. Deste modo, pelo Teorema de Gauss,

$$\int_V f(\vec{r}, t) dV = \oint_S \vec{\eta} \cdot \hat{n} dS \quad (3.22)$$

ou seja, o balanço entre a criação e a destruição de moléculas da substância para um volume V é análogo ao fluxo de $\vec{\eta}$ através da superfície S que encerra V . Desse modo, $\vec{\eta}$ pode ser denominado de *densidade de corrente de reação*. As taxas de reação estabelecidas empiricamente correspondem a leis de potência da concentração e, por esta razão, considere como segunda hipótese,

$$\vec{\eta} = -\vec{\phi}(\vec{r})C^\alpha \quad (3.23)$$

onde o expoente α está associado à ordem da reação, $\vec{\phi}(\vec{r})$ é proporcional ao gradiente de uma energia potencial generalizada – que será introduzida posteriormente. Por fim, suponha que \vec{J} obedece a *lei de Fick*, ou seja,

$$\vec{J} = -\Gamma \vec{\nabla} C \quad (3.24)$$

sendo o coeficiente de difusão Γ um parâmetro dependente da temperatura. Substituindo as equações 3.23 e 3.24 na equação 3.20, obtém-se a expressão,

$$\frac{\partial}{\partial t}[C(\vec{r}, t)] = -\vec{\nabla} \cdot (\vec{\phi}(\vec{r})C^\alpha) + \Gamma \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} C \quad (3.25)$$

que, em notação de coordenadas, é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(\vec{r}, t) = - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} [\phi_i C^\alpha] + \Gamma \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.26)$$

A equação 3.25, corresponde a uma EFP não linear que descreve a evolução dinâmica da concentração do reagente em um processo de reação-difusão e cujos coeficientes de arrasto e difusivo generalizados são, respectivamente,

$$D_{1i}(\vec{r}, t, C) = \phi_i(\vec{r})C^{\alpha-1} \quad (3.27)$$

e

$$D_{2i,j}(\vec{r}, t, C) = \Gamma \quad (3.28)$$

A concentração não dependerá do tempo quando o processo de reação-difusão atingir o estado de equilíbrio químico, ou seja, $C(\vec{r}, t) \rightarrow C_S(\vec{r})$ que corresponde à solução estacionária da equação 3.25. Por sua vez, a equação 3.20 converge para a forma,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = f_S(\vec{r}), \quad (3.29)$$

onde $\vec{J}_S(\vec{r})$ e $f_S(\vec{r})$ são, respectivamente, as densidades de corrente e de reação estacionárias. Ao estado de equilíbrio químico impõe-se a restrição,

$$\int_V f_S(\vec{r}) dV = 0 \quad (3.30)$$

e isto implica que, para o regime estacionário, o campo vetorial $\vec{\eta}(\vec{r}, t)$ corresponde a um campo vetorial $\vec{\eta}_S(\vec{r})$ de divergência nula.

Neste novo contexto, a equação 3.29 pode ser reescrita na forma,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\eta}_S - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_S = 0 \quad (3.31)$$

Imposta a condição de regularidade $C_S \rightarrow 0$ para $\vec{r} \rightarrow \pm\infty$ e pelas as equações 3.23 e 3.24, conclui-se que $\vec{\eta}_S - \vec{J}_S = \vec{0}$. Por fim, chega-se a equação estacionária,

$$-\vec{\phi}(\vec{r})C_S^\alpha + \Gamma\vec{\nabla}C_S = 0 \quad (3.32)$$

cuja solução é uma exponencial generalizada,

$$C_S(E) = C_0 \left[1 - C_1(1 - \alpha) \left(\frac{E}{\Gamma} \right) \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (3.33)$$

onde C_0 é a constante de normalização, $C_1 = (1/3)C_0^{\alpha-1}$ é um fator de escala e a energia E é dada por,

$$E = - \int \vec{\phi}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.34)$$

e corresponde a energia necessária para conduzir a substância (reagente) da concentração inicial à concentração de equilíbrio durante a reação química. Para o caso limite $\alpha \rightarrow 1$, a equação 3.33 recai na forma,

$$C_S(E) = C_0 e^{-\frac{E}{3T}} \quad (3.35)$$

2.3. Aplicações

- *Taxa de reação e constante cinética*

Retomando a equação de balanceamento 3.11, a concentração do reagente A obedece a equação dinâmica descrita pela 3.25. Esta última pode ser reescrita na forma,

$$\frac{\partial}{\partial t} C_A(\vec{r}, t) = -(\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_A(\vec{r})) C_A^\alpha - \alpha \vec{D}_1 \cdot \vec{\nabla} C_A + \Gamma \vec{\nabla}^2 C_A \quad (3.36)$$

sendo $\vec{D}_1 = \vec{\phi}_A(\vec{r}) C_A^{\alpha-1}$.

É importante notar que os dois últimos termos do segundo membro da equação 3.36 estão associados a fenômenos de transporte, uma vez que, ambos estão associados ao gradiente da concentração. No entanto, o primeiro termo do segundo membro é diretamente proporcional a uma potência da concentração, tendo características de um termo de *fonte*, isto é, diretamente associado à reação química. Neste contexto, se o gradiente da concentração é pequeno tal que $\vec{\nabla} C \approx \vec{0}$, a evolução dinâmica da concentração fora do equilíbrio químico pode, em primeira aproximação, apresentar o termo de fonte dominante, isto é:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_A(\vec{r}, t) \approx -(\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_A(\vec{r})) C_A^\alpha \quad (3.37)$$

A equação 3.37 é equivalente à relação empírica que descreve a taxa de reação e, desta maneira, $\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_A(\vec{r})$ define a *constante cinética* da reação química.

- *Constante de equilíbrio químico*

A partir da equação 3.21, é fácil verificar que:

$$f_B(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\eta}_A \quad (3.38)$$

Por outro lado, uma vez que a concentração de B (produto) aumenta com o transcorrer da reação química, tem-se que $f_B(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\eta}_B$, ou seja, a equação 3.22 correspondente a B comporta um sinal negativo para a integral de superfície. Desta forma,

$$\vec{\eta}_B = \vec{\eta}_A \Rightarrow \vec{\phi}_A C_A^\alpha = \vec{\phi}_B C_B^\beta \quad (3.39)$$

onde β define a ordem da reação para a substância B . A equação 3.39 é válida não apenas durante o processo de reação-difusão mas também para o equilíbrio químico. Desta forma, para o regime estacionário a equação 3.39 assume a forma,

$$\vec{\phi}_A = \vec{\phi}_B K \quad (3.40)$$

sendo $K = (C_{BS}^\beta / C_{AS}^\alpha)$ a *constante de equilíbrio químico*. Supondo válida a equação 3.37 de modo que, $\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi} = k = cte$, chega-se a relação,

$$K = \frac{k_{rd}}{k_{ri}} \quad (3.41)$$

onde $\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_A = k_{rd}$ é a constante cinética da reação direta e $\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_B = k_{ri}$ é a constante cinética da reação inversa.

- *Lei de Arrhenius*

A lei de Arrhenius – que já foi descrita na subseção 2.1 do presente capítulo – define a dependência da constante cinética com a temperatura para o equilíbrio químico. A equação 3.33 pode ser reescrita da forma,

$$C_S(T) = C_0 [1 - C_1(1 - \alpha)f(T)E]^{1-\alpha} \quad (3.42)$$

onde $f(T) = C_1/\Gamma$. A condição $f(T) \propto \frac{1}{T}$ garante que, para o limite $\alpha \rightarrow 1$, a forma clássica da equação de Arrhenius seja recuperada. Sob tal condição, é fácil verificar que a taxa de variação da concentração com a temperatura corresponde a expressão,

$$\frac{1}{C_S} \frac{dC_S}{dT} = \frac{E}{\kappa T^2} \left(\frac{C_S}{C_0} \right)^{\alpha-1} \quad (3.43)$$

sendo κ uma constante de proporcionalidade. É possível reescrever a equação 3.43 na forma,

$$\kappa \frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} [\ln C_s] = -E \left(\frac{C_s}{C_0}\right)^{\alpha-1} \quad (3.44)$$

O lado esquerdo da equação 3.44, a exemplo da equação 3.9, define uma energia generalizada e dependente da temperatura, ou seja, $E_G = E(C_s/C_0)^{\alpha-1}$. Com base neste último resultado é fácil verificar que, da equação 3.41, deriva-se a relação,

$$\kappa \frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} [\ln K] = -(\beta E_{BG} - \alpha E_{AG}) \quad (3.45)$$

que equivale a equação de *Van't Hoff* [35] e, portanto, o segundo membro está associado à energia livre de Gibbs da reação. Consequentemente, a partir das equações 3.41 e 3.45, obtém-se uma versão generalizada da lei de Arrhenius, cujo equivalente à energia de ativação agora dependente da temperatura. Deste modo, sendo n a ordem da reação, tem-se as expressões,

$$\kappa \frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} [\ln k] = -n E_G \quad (3.46)$$

e,

$$E_G = E \left[1 - (2-n) \frac{E}{\kappa T} \right]^{-1} \quad (3.47)$$

onde, para o limite $n \rightarrow 1$ tem-se que $\frac{E}{\kappa} \rightarrow \frac{E_a}{k_B}$.

2.4. Discussão

O modelo de reação-difusão proposto contém em seu formalismo versões generalizadas das relações básicas previstas pela Cinética Química, quando aplicada à descrição de uma reação simples. Tais relações estão explicitadas nas equações 3.37, 3.41, 3.46 e 3.47.

A equação de Fokker-Planck construída é não-linear apenas no termo de arrasto o que incorpora ao mesmo um comportamento de "fonte", ou seja, estão atreladas as informações sobre a reação química propriamente dita – o processo de criação-destruição dos elementos químicos que compõem a reação. Um aspecto interessante é que a solução para

o equilíbrio químico emerge naturalmente do formalismo, suprimindo a necessidade de diferentes modelos para cada estágio da reação – no contexto da Cinética Química usual, as reações direta e inversa presentes próximo ao equilíbrio químico não emergem naturalmente da expressão que descreve a taxa de reação para o estágio inicial. As equações 3.46 e 3.47 implicam numa energia de ativação generalizada capaz de descrever o regime super-Arrhenius e que contém a lei de Arrhenius usual como caso limite.

3. Comportamento não-markoviano para corrosão localizada em dutos

3.1. Introdução

Os processos corrosivos são as principais fontes de falhas em equipamentos e estruturas que compõem uma planta industrial e, por esta razão, o estudo de tais processos constitui um forte ramo de pesquisa para a Engenharia de Confiabilidade [62]. Especificamente, tem sido de grande interesse a corrosão em dutos uma vez que, em qualquer planta industrial, estes formam uma rede para o transporte de diferentes tipos de fluido que atendem aos mais variados fins – transporte de combustíveis, matéria-prima e resíduos químicos, sistemas de resfriamento ou aquecimento, entre outros.

Com o passar do tempo, processos corrosivos de diferentes tipos são detectados tanto na face interna, por influência do fluido transportado, como na face externa, devido à ação do ambiente químico em que o duto está imerso. Desse modo, verifica-se uma redução significativa da espessura aumentando o risco de colapso por conta de possíveis fissuras. Portanto, conhecer a dinâmica de corrosão permite a adoção de políticas de segurança e manutenção mais eficazes, minimizando o risco de acidentes e evitando a interrupção da produção.

3.2. Corrosão por pites ("Pitting")

Segundo Burstein *et al* [63], a principal fonte de rupturas em dutos é o "Pitting", isto é, um tipo de corrosão localizada caracterizada pela formação de poços ou "pites" (do inglês *pit*, "poço" ou "cova") que podem apresentar pequena extensão superficial e profundidade comparável à espessura da tubulação. As figuras 3.4(a) e 3.4(b) ilustram, respectivamente, a formação de pites de corrosão na face interna de uma tubulação e a ruptura do material provocada por este processo corrosivo.

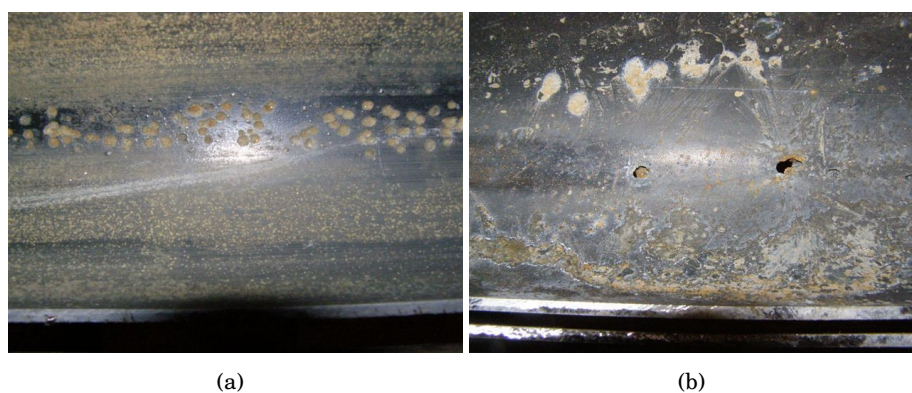


Figura 3.4: Em (a) corrosão por pite na face interna de um duto e em (b) falha causada por este tipo de corrosão. Fonte: <http://www.ryscocorrosion.com/gallery/>

Os pites de corrosão variam quanto a forma, a profundidade, a largura e ao crescimento relativo à superfície do material: o poço formado durante o processo corrosivo pode apresentar uma abertura estreita e profundidade considerável ou ser raso e largo; pode crescer em paralelo à espessura do material ou crescer em paralelo à superfície; pites secundários podem ocorrer em um poço. Uma classificação mais completa para os diferentes tipos de pitting foi estabelecida pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) [64], sendo ilustrada na figura 3.5.

A corrosão por pites é caracterizada por dois processos principais: o primeiro está associado a formação inicial do pite, sendo este um processo metaestável, e o segundo está associado ao crescimento estável da profundidade do pite no decorrer do tempo [65]. O pitting consiste em um fenômeno eletroquímico, geralmente associado à ruptura local da camada passiva⁴, decorrente da presença de ânions ativos, sendo os cloretos os mais

⁴Trata-se de um revestimento natural, comum em superfícies de metais e ligas metálicas (tais como os aços inoxidáveis), que fornece alguma proteção contra processos corrosivos. Na indústria, técnicas de passivação são aplicadas sobre as ligas metálicas para o reforço desta camada.

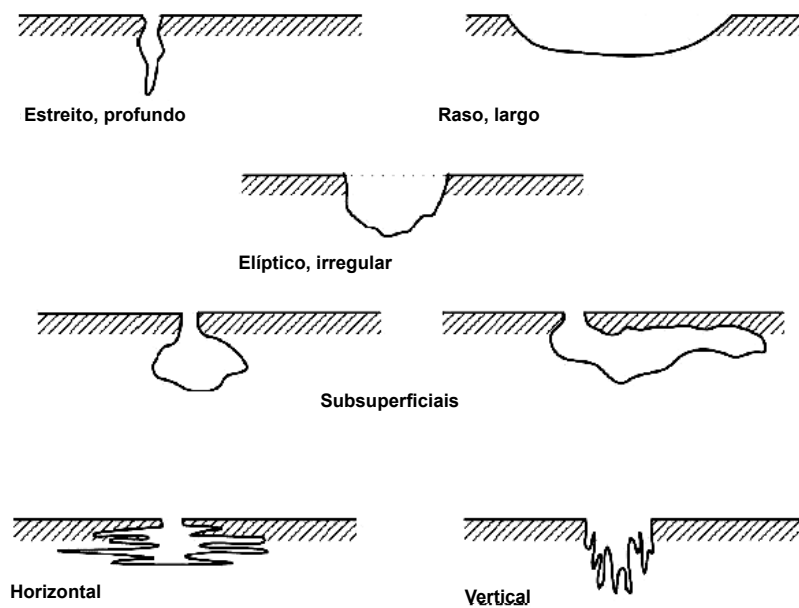


Figura 3.5: Representação dos principais tipos de pites segundo a classificação proposta pela ASTM (imagem adaptada do relatório original).

agressivos [66,67]. O processo corrosivo gera uma crescente concentração de cátions metálicos no poço o que, por sua vez, induz um processo de difusão de ânions para o interior do pite. A presença de água fornece o ambiente químico necessário para a formação de ácidos e hidróxidos, resultando numa condição auto-catalítica para o processo de corrosão.

3.3. Dinâmica estocástica do Pitting

A descrição da corrosão por pites como um processo de reação-difusão foi proposta por Galvele [67,68]. O autor supôs as concentrações dos íons metálicos e produtos da reação como funções da profundidade do pite e caracterizou o fluxo por meio de densidades de corrente estacionárias.

Trabalhos mais recentes, baseiam-se na proposição de modelos estocásticos markovianos fundamentados na estatística de valores extremos [65,69–71], uma vez que o objetivo central é modelar o crescimento dos poços mais profundos pois são os que oferecem maior risco de ruptura em tubulações. Neste contexto, os modelos adotados sugerem que os valores de profundidade obedecem a distribuições do tipo Gumbel [71,72].

Tendo por base dados experimentais de profundidade de pites em dutos, Camacho [73] propôs um modelo markoviano para a degradação em tubulações corroídas. O modelo baseia-se em uma equação de Fokker-Planck do tipo,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = Ax \frac{\partial P}{\partial x} + B \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \quad (3.48)$$

onde A é uma constante, o coeficiente de arrasto corresponde ao termo linear $-Ax$ e a constante positiva B é o coeficiente de difusão. Não só a solução estacionária mas, também, a solução transiente da equação 3.48 recai em uma distribuição gaussiana.

A modelagem proposta pela autora destaca-se por considerar um espaço de estados contínuo em contraposição a outros autores [65, 70] mas, uma análise preliminar das distribuições de profundidade de pite, relatadas na referência [73], indica que a distribuição gaussiana não é a que melhor caracteriza os dados, principalmente os valores mais afastados da média, para os quais o ajuste falha consideravelmente – os poços mais profundos não são os mais frequentes mas são os que oferecem maior risco de ruptura. Por outro lado, para três das quatro distribuições de profundidade disponíveis no banco de dados, observa-se um comportamento do tipo cauda longa.

Com base no exposto, propõe-se um modelo alternativo baseado na equação de reação-difusão 3.25, o que permite caracterizar a dinâmica estocástica do pitting como um processo não-linear de Markov, cujas distribuições de profundidade de pites maximizam a q -entropia da Mecânica Estatística Não-Extensiva.

3.4. Base de dados

A base de dados foi obtida para um duto de aço inoxidável, com 6,0 milímetros de espessura e submetido a fluxos de água em regime laminar. Estes dados, os mesmos listados na referência [73], correspondem a quatro séries de medições de profundidade para 246 pontos de corrosão distribuídos ao longo de uma seção de 150 metros. Cada série foi obtida por meio de uma inspeção com o instrumento PIG (*Pipeline Inspection Gauge*) aplicando-se a técnica de MFL (*Magnetic Flux Leakage*). A seção inspecionada corresponde a uma linha de serviço de água típica em usinas nucleares PWR (do inglês,

"Power Water Reactor") e as inspeções ocorreram em intervalos regulares de três anos. A distribuição das profundidades ao longo do comprimento da seção, para cada uma das quatro séries, é ilustrada pela figura 3.6. Conforme a referência [73], os dados corres-

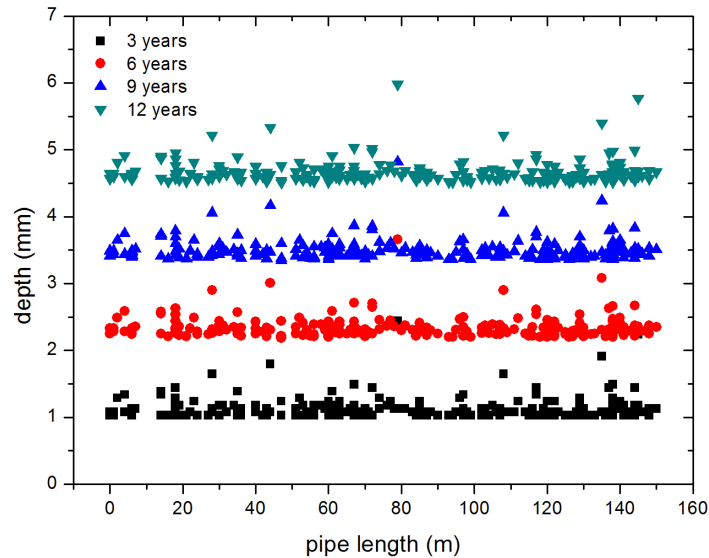


Figura 3.6: Distribuição das profundidades dos pontos de corrosão ao longo de uma seção de 150 metros de uma linha de serviço de água. Cada patamar observado no gráfico corresponde a uma inspeção por PIG MFL. As quatro inspeções foram realizadas ao longo de doze anos.

pondem a um dos exemplos descritos no relatório produzido pela *Electric Power Research Institute*, o EPRI Final Report 2005 [74], cujo conteúdo apresenta uma série de métodos e aplicações para o gerenciamento do ciclo de vida de linhas de serviço de água em sistemas de usinas nucleares norte-americanas.

3.5. A distribuição Q -gaussiana

A família de distribuições de probabilidade que maximiza a entropia de Tsallis corresponde a exponenciais generalizadas ou q -exponenciais, conforme a discussão na seção 2.2 (subseção 2.2.2). Tomando o caso unidimensional, a generalização da distribuição gaussiana, no contexto da estatística de Tsallis, é a q -gaussiana,

$$P(x) = A[1 - B(1 - q)(x - x_0)^2]^{-\frac{1}{1-q}} \quad (3.49)$$

onde A é a constante de normalização, B é um fator de escala associado a largura da distribuição, q é o índice entrópico da Estatística de Tsallis e x_0 é o primeiro momento da distribuição, caso $1 \leq q \leq 3$. Para o limite $q \rightarrow 1$ a distribuição gaussiana é recuperada.

3.6. Análise dos dados

A figura 3.7 ilustra a distribuição de profundidades para a primeira inspeção, realizada após três anos de serviço. Os pontos representam os dados experimentais e o gráfico está em escala logarítmica. O ajuste linear (curva em cinza) sugere que a distribuição de profundidades corresponde a uma lei de potência. Este resultado implica que, sempre relativo à profundidade média da distribuição, poços rasos são bastante comuns neste estágio mas poços profundos são eventos raros.

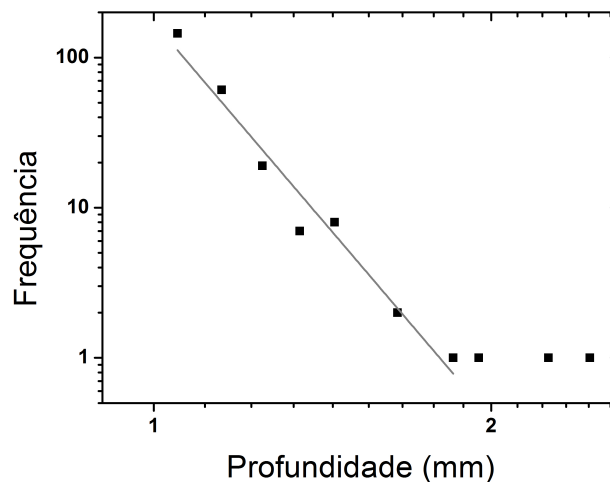
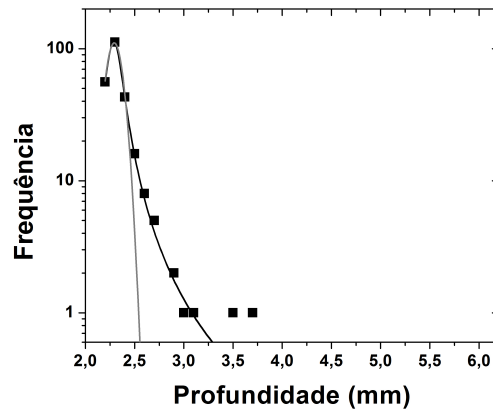
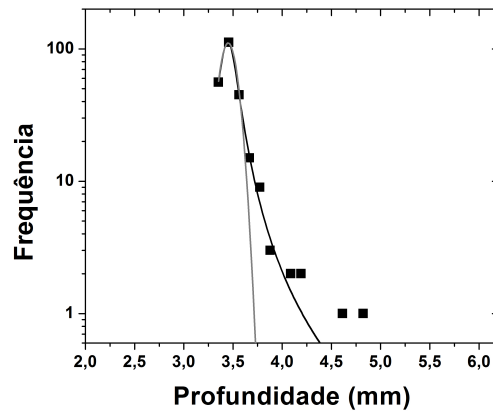


Figura 3.7: Distribuição de profundidade para os pites de corrosão no duto após três anos de serviço. Os pontos representam os dados experimentais e curva contínua é um ajuste linear. O ajuste sugere que a distribuição é caracterizada por uma lei de potência.

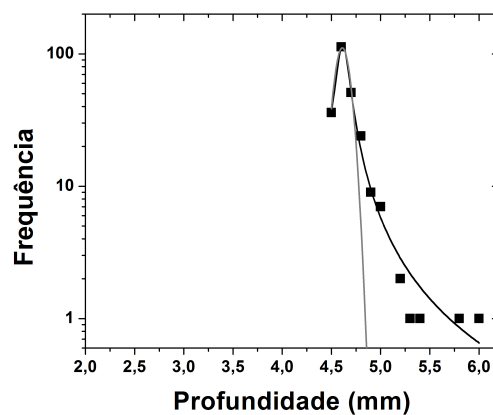
As demais inspeções – realizadas aos seis, nove e doze anos de serviço – apresentam um comportamento diferente para distribuições de profundidade, conforme ilustram as figuras 3.8(a), 3.8(b) e 3.8(c). o ajuste da distribuição gaussiana (curvas em cinza) não mapeia as frequências mais baixas em nenhuma das séries experimentais. Por sua vez, a distribuição q -gaussiana (curvas em preto) apresenta um ajuste satisfatório aos dados experimentais.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.8: Distribuição das profundidades dos pites após (a) seis, (b) nove e (c) doze anos de serviço. Os pontos representam os dados experimentais, a linha cinza o ajuste da distribuição gaussiana e a curva em preto o ajuste da distribuição q-gaussiana. Para última, $1,63 < q < 2,15$ e o coeficiente de Pearson $R = 0,99$. Os parâmetros ANOVA para as distribuições q-gaussianas são (a) $F = 5348,12$ e $Prob_{>F} = 0$, (b) $F = 4780,17$ e $Prob_{>F} = 59710,12$, (c) $F = 2584,03$ e $Prob_{>F} = 51310,11$.

Os resultados evidenciam que as distribuições de profundidade apresentam um comportamento do tipo "cauda longa", ou seja, apesar da frequência reduzida, o número de dados que estão fora da região central da distribuição é considerável e os mesmos correspondem aos pites mais profundos. Deste modo, um modelo estocástico baseado na equação 3.48 não se aplica ao problema em questão. Por outro lado, a distribuição de profundidades não muda significativamente de forma entre seis e doze anos de serviço, o que sugere um comportamento quase estacionário.

3.7. Modelo estocástico

O processo de reação-difusão que caracteriza a corrente iônica no interior do poço modula a taxa de crescimento da profundidade do pite. Deste modo, é válido modelar a evolução dinâmica da distribuição de profundidades através de uma equação análoga a 3.25. Simplificando o problema para o caso unidimensional – o pite considerado é estreito e profundo – tem-se a expressão,

$$\frac{\partial}{\partial t}[C(x, t)] = -\frac{\partial}{\partial x}[\phi(x)C^q] + \Gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2}[C] \quad (3.50)$$

onde q é o índice entrópico e Γ é o coeficiente de difusivo – uma constante positiva.

A solução estacionária para a equação 3.50 é dada por,

$$C_S(E) = C_0 \left[1 - C_1(1 - q) \left(-\frac{1}{\Gamma} \int \phi(x) dx \right) \right]^{\frac{1}{1-q}} \quad (3.51)$$

onde C_0 é a constante de normalização, $C_1 = C_0^{q-1}$ é um fator de escala. A q-gaussiana figura como solução estacionária se $\phi(x) = -\gamma(x - x_0)$, o que caracteriza um processo estocástico do tipo Ornstein-Uhlenbeck [3].

3.8. Discussão

Os dados experimentais analisados sugerem que a evolução temporal da distribuição de profundidade de pite não pode ser completamente caracterizado por um processo de Markov usual (cadeias lineares). Um melhor ajuste aos dados experimentais é obtido se o pitting for modelado como um processo estocástico cuja evolução dinâmica da distribuição de profundidade de pite obedece a EFP não linear descrita pela equação 3.50. Tal equação está associada a um caso particular da equação de reação-difusão 3.25 e tem como solução estacionária a q-gaussiana, o que permite a interpretação termodinâmica deste tipo de corrosão através da Mecânica Estatística Não-Extensiva.

4. Não-extensividade em sistemas astrofísicos

4.1. Fontes cósmicas de raios X

A dinâmica da evolução do Universo é marcada por eventos extremos caracterizados pela absorção e emissão de quantidades absurdas de energia e matéria, temperaturas da ordem de milhões de graus kelvin e campos gravitacionais e magnéticos intensos. Neste contexto, processos difusivos de partículas atômicas a velocidades relativísticas estão diretamente associados a emissão de fótons de altas energias, tais como raios X ou gama [75, 76]. O pico do espectro de emissão encontra-se na faixa de raios X para fontes cósmicas onde predominam processos de acreção de massa, isto é, o sistema astrofísico é composto por um corpo central massivo capaz de gerar um campo gravitacional intenso, atraindo matéria estelar que passa a orbitar o corpo central em alta rotação e formando uma estrutura achatada denominada *disco de acreção* [77]. Uma concepção artística deste tipo de sistema é ilustrada na figura 3.9.

A matéria no disco de acreção é gradativamente sugada pelo corpo central atrator que, devido ao acréscimo de massa, tem aumentada a intensidade do seu campo gravitacional. Conseqüentemente, ocorre um aumento da velocidade orbital do disco. Seja pela ação de forças de fricção ou por efeito da energia gravitacional, a temperatura do disco

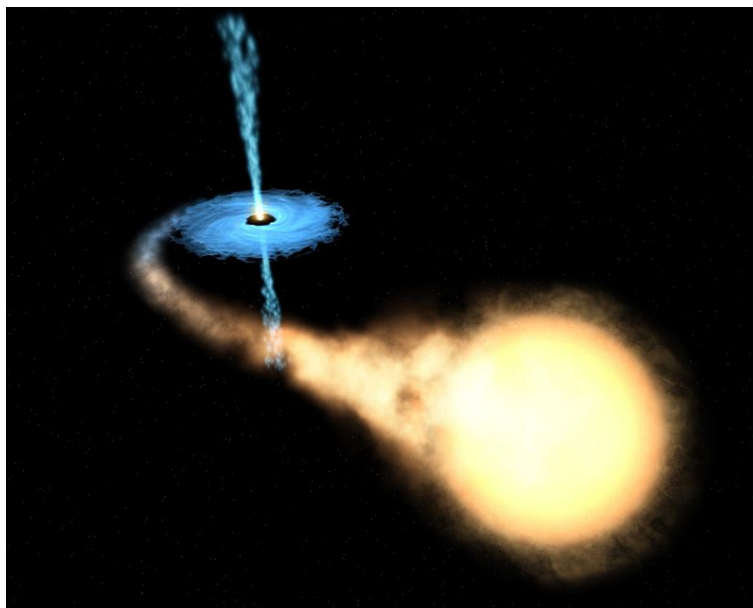


Figura 3.9: Concepção artística de sistema binário onde ocorre a formação de um disco de acreção. Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Astrosat>

tende a valores extremamente elevados, principalmente nas regiões próximas aos pólos magnéticos do corpo central massivo. Tal quadro propicia as condições necessárias para a emissão de fótons de raios X, seja devido a elevada temperatura do disco ou quando partículas atômicas entram em contato com a superfície do corpo central massivo.

Basicamente, as fontes cósmicas de raios X constituem *sistemas binários de estrelas* ou *galáxias de núcleo ativo* (sigla em inglês, AGN) cuja distinção está associada à natureza do corpo central. Dentre as várias conhecidas, destacam-se [77]:

- *Binários de Raios X*: objetos astrofísicos compostos por uma estrela de nêutrons ou um buraco negro que tem a sua massa acrescida pelo material de uma estrela companheira normal – a figura 3.9 é uma representação deste tipo de sistema.
- *Variáveis Cataclísmicas*: são sistemas binários compostos por uma estrela *anã branca* – denominada primária – e uma estrela *anã vermelha* – denominada secundária. As estrelas anãs constituem o último estágio de evolução de estrelas não muito massivas⁵. A distância orbital entre as componentes do sistema binário é pequena, aproximadamente do diâmetro da estrela maior, e tal proximidade produz uma elevada velocidade orbital e efeitos de maré intensos

⁵O sol, em seu estágio final, se transformará em uma anã branca.

que contribuem para a deformação das componentes do sistema.

- *Pulsares*: são estrelas de nêutrons cujos os campos gravitacionais intensos e a elevada rotação em torno do próprio eixo produzem explosões periódicas e regulares de radiação eletromagnética. A energia da radiação é concentrada em um fluxo de partículas eletromagnéticas que são ejetadas a partir dos pólos magnéticos da estrela a velocidade próxima da luz.
- *Supernovas*: explosões cósmicas colossais decorrentes do colapso de estrelas extremamente massivas.
- *Galáxias*: são aglomerados compostos por milhões ou mesmo bilhões de estrelas que são classificadas, quanto a morfologia, como elípticas, espirais ou irregulares. A emissão de raios X por galáxias se deve não apenas às diversas fontes que o compõe, como as anteriormente citadas, mas também está associada às atividades do seu núcleo.
- *Blasares*: constituem uma classe de objetos exóticos, provalvemente galáxias, que apresentam um núcleo muito brilhante e compacto. Têm como principais características a extraordinária variabilidade em curtos períodos de tempo, luz polarizada, e um espectro não-térmico sem linhas de emissão ou absorção.
- *Quasares*: No modelo mais aceito, são galáxias com um núcleo ativo composto por um buraco negro central que acreta gás e estrelas da sua vizinhança, emitindo intensa radiação enquanto a matéria se acelera. Com o disco de acreção espiralando para o núcleo, parte da matéria é ejetada por conservação de momento angular. Quando o buraco negro consumir toda matéria circundante, ele cessará de emitir.

4.2. *Satélite Rossi X-ray Timing Explorer (RXTE)*

É evidente que a detecção de fótons de alta energia consiste em uma valiosa fonte de informação sobre a dinâmica do Universo. Entretanto, uma vez que a atmosfera terrestre absorve radiação de alta energia, somente a partir da década de 60, com o advento da era espacial, o uso de instrumentos a bordo de satélites possibilitou o aprimoramento das técnicas de detecção.

Um importante avanço no estudo da emissão de raios X por fontes cósmicas ocorreu em 1995, quando a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) lançou ao espaço o satélite *Rossi X-ray Timing Explorer* (RXTE) cuja finalidade é a detecção e o monitoramento de longo prazo de fontes emissoras de raios X. Desde então, os dados coletados pelo RXTE (ilustrado na figura 3.10(a)) tem sido uma importante fonte de pesquisa e impulsionado os campos da Cosmologia e Astrofísica. A bordo do RXTE encontram-se quatro instrumentos, dentre os quais destaca-se o *All Sky Monitor* (ASM). A meta principal do ASM é alertar sobre o aparecimento de emissores transientes de raios X e monitoramento constante de fontes luminosas de raios X. O ASM consiste de três câmeras montadas de forma a permitir um passeio de rotação motorizado para monitorar diferentes regiões do espaço. Cada câmera é capaz de varrer o céu e mapeá-lo. O ASM acumula histogramas das contagens de raio X guardados como uma função de posição.

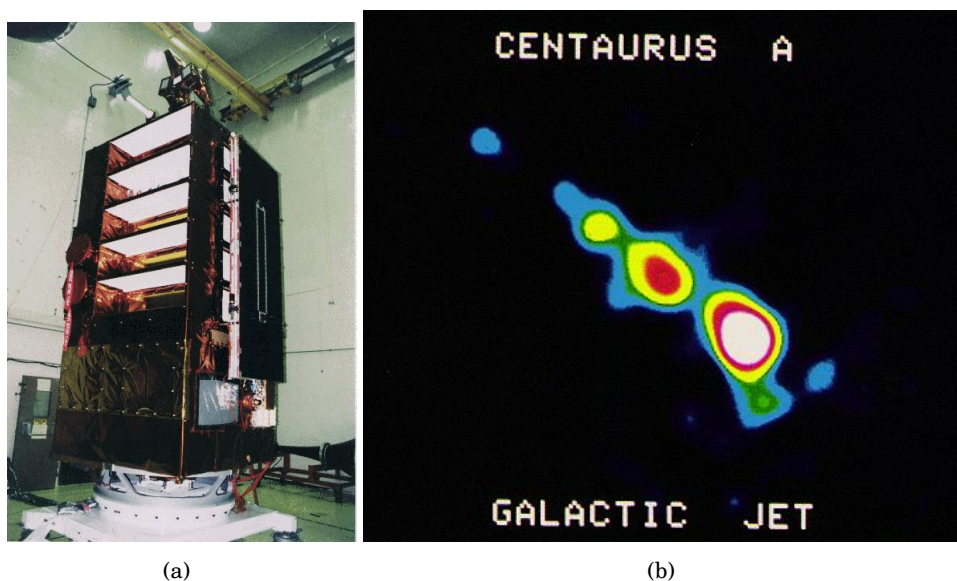


Figura 3.10: Em (a), foto do RXTE, durante o processo de montagem. Em (b), imagem em cores falsas do jato de raios X emanado do centro da galáxia Centaurus A. Fonte: <http://heasarc.gsfc.nasa.gov/docs/xte>

4.3. Propriedades estocásticas em curvas de luz de raios X

A análise das curvas de luz de raio X correspondentes a variáveis cataclísmicas, sistemas binários de raios X, pulsares e quasares, indica um comportamento similar

quanto as leis de potência presentes nas correlações de longo-alcance [78, 79], apesar das características físicas que distinguem os sistemas entre si. Os resultados obtidos sugerem também que as fontes astrofísicas de raios X apresentam auto-afinidade, sendo este um comportamento universal [79]. Essas correlações de longo alcance foram aplicadas em simulações de sistemas auto-gravitantes [80], na análise da distribuição de galáxias [81] e na caracterização de auto-similaridade em regiões ativas solares ("manchas solares") [82]. Para os sistemas binários de raios X [12, 78, 83] a auto-afinidade em suas curvas de luz foi observada e a invariância por escala é definida pela taxa de adição de massa ao disco de acreção.

Tais características indicam um comportamento não-extensivo associado às fontes cósmicas de raio X, o que permite o análise de sistemas auto-gravitantes em termos do formalismo de Tsallis, através do estudo das propriedades estatísticas das distribuições de intensidade de raio X provenientes das mais variadas fontes astrofísicas.

4.4. Análise dos dados

Foram analisados dados de 142 fontes cósmicas dentre galáxias, supernovas remanescentes, pulsares, variáveis cataclísmicas e blasares, todos coletados pelo instrumento ASM, a bordo do satélite RXTE. É importante frisar que a base de dados é de domínio público. Basicamente, foram produzidos histogramas das intensidades e ajustadas aos dados as distribuições gaussiana e q-gaussiana, sendo a última dada pela equação,

$$P_S(I) = C_0 [1 - C_1(1 - q)(I - I_0)^2]^{-\frac{1}{1-q}} \quad (3.52)$$

onde C_0 , C_1 , I_0 e q são parâmetros de ajuste. O sub-índice S indica que a distribuição é estacionária. A forma da distribuição de intensidades para todas as fontes estudadas corresponde a distribuição q-gaussiana e em todos os casos o índice entrópico é maior que a unidade. Este resultado implica em distribuições que maximizam a entropia de Tsallis permitindo uma interpretação física com base na Mecânica Estatística Não-Extensiva. Como exemplo, vê-se na figura 3.11 a distribuição de intensidades de raio X emitidos pela supernova remanescente Puppis A. A distribuição gaussiana (curva em cinza) falha em

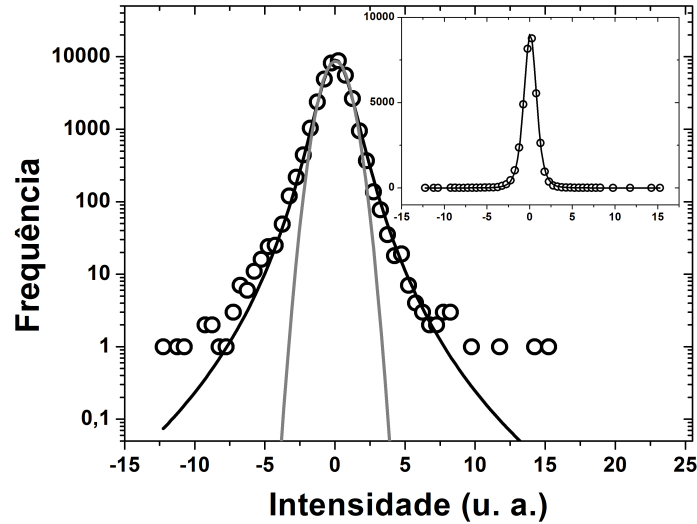


Figura 3.11: Ajuste da q-gaussiana para a supernova remanescente Puppis A. Os círculos representam o histograma da intensidade de raio-X, a curva em preto é a q-gaussiana ajustada e a curva em cinza corresponde ao ajuste da distribuição de Gauss. O índice entrópico obtido é $q = 1,34$.

ajustar valores menos frequentes, um forte indício de que a distribuição é do tipo cauda longa. Por sua vez, a distribuição q-gaussiana, dada pela equação 3.52, provê um ajuste satisfatório aos dados – o coeficiente de Pearson é $R = 0,999$ e a análise de variância (ANOVA) fornece os valores $F > 20000$ e $Prob_{>F} = 0$. A figura 3.12 apresenta os valores médios e respectivas flutuações para os índices entrópicos q associados a cada tipo de fonte cósmica estudada. Vê-se que a condição $q > 1$ se aplica a todos os casos estudados e é um forte indício de uma dinâmica não-extensiva para tais sistemas astrofísicos. Outro aspecto marcante é a evidência de um comportamento universal para o índice entrópico. Os valores médios obtidos foram $q_M = 1,42 \pm 0,06$ (supernovas remanescentes), $q_M = 1,42 \pm 0,05$ (galáxias), $q_M = 1,42 \pm 0,05$ (variáveis cataclísmicas), $q_M = 1,42 \pm 0,05$ (blasares) e $q_M = 1,41 \pm 0,05$ (pulsares).

4.5. Análise da q-entropia

A q-entropia para os diferentes sistemas astrofísicos é calculada a partir da equação,

$$\frac{S_q}{k} = \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q - 1} \quad (3.53)$$

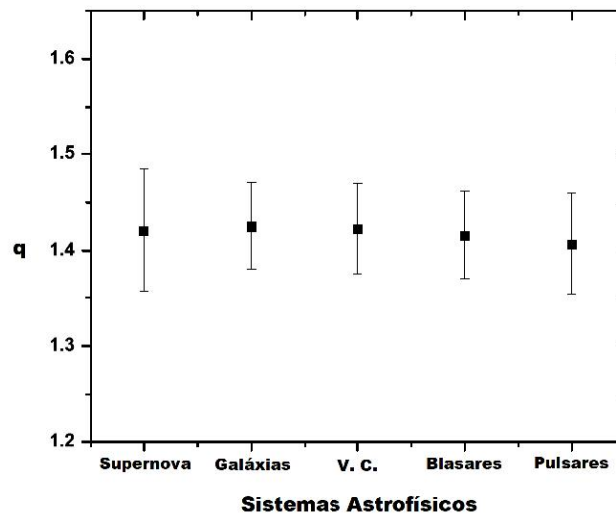


Figura 3.12: Valores médios e respectivas flutuações dos índices entrópicos para os diferentes sistemas astrofísicos estudados.

onde as probabilidades p_i foram determinadas a partir dos histogramas. Um comportamento interessante emerge da relação $S_q \times q$, conforme ilustra a figura 3.13. O gráfico de dispersão evidencia uma tendência linear e o ajuste linear (curva em vermelho) forneceu os coeficientes $a = -1,42 \pm 0,03$ (angular) e $b = 3,30 \pm 0,05$ (termo independente). o coeficiente de Pearson é $R = 0,94$. Tal tendência é dedutível da equação 3.53. O somatório

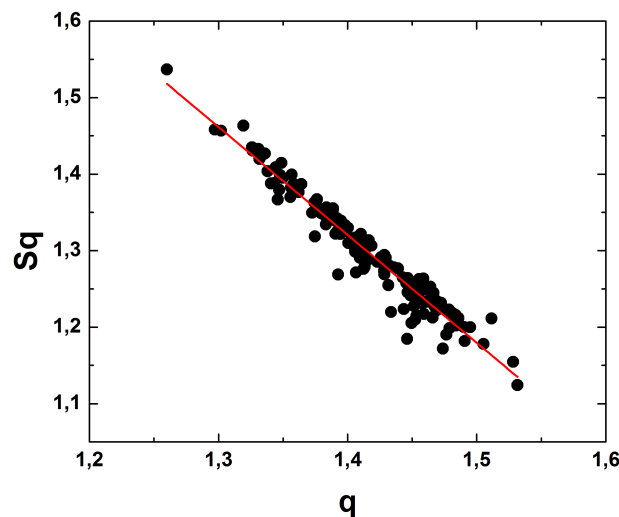


Figura 3.13: Gráfico da q-entropia em função do índice entrópico para todas as fontes astrofísicas estudadas. Os símbolos correspondem aos valores de $\frac{S_q}{k}$ calculados a partir do nosso banco de dados. A linha contínua corresponde ao ajuste linear dos dados.

pode ser reescrito através da relação $p_i^q = p_i e^{[(q-1)\ln(p_i)]}$ e, em seguida, uma expansão em

série de potências da função exponencial fornece a equação:

$$\frac{S_q}{k} = - \sum_{i=1}^W p_i \ln(p_i) - \frac{q-1}{2} \sum_{i=1}^W p_i (\ln(p_i))^2 + \dots \quad (3.54)$$

onde a condição $\sum p_i = 1$ foi aplicada. Claramente, no limite $q \rightarrow 1$ a equação 3.54 conduz a estatística de Boltzmann-Gibbs. A aproximação da série acima para o termo linear em $(q-1)$ fornece uma relação do tipo $S_q/k = -Aq + B$ onde os coeficientes são dados pelas expressões:

$$A = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^W p_i (\ln(p_i))^2 \quad (3.55)$$

$$B = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^W p_i (\ln(p_i))^2 - \sum_{i=1}^W p_i \ln(p_i) \quad (3.56)$$

4.6. Discussão

As distribuições de intensidade de raio X obedecem a q-gaussianas, ou seja, são distribuições de cauda longa cujos os valores obtidos para q evidenciam a não-extensividade das fontes astrofísicas de raios X. A universalidade para o comportamento não-extensivo – apresentando $q = 1.418 \pm 0.007$ como o seu valor esperado para as 142 fontes – é um resultado relevante tendo em vista a diversidade de fontes cósmicas e, conseqüentemente, dos processos de produção de raios X. Por outro lado, apesar da relação das distribuições q-gaussianas com os campos auto-gravitantes das fontes astrofísicas, a não-extensividade discutida aqui têm origens diferentes da *não-gaussianidade* observada na inflação cósmica⁶ [84]. Por fim, a relação linear entre a entropia Tsallis e o índice entrópico sugere que, quanto mais entrópico o sistema astrofísico, menos extensivo o sistema será.

⁶Expansão extraordinariamente rápida do universo ocorrida uma fração de segundo após o Big Bang. É a origem primordial das flutuações cosmológicas.

1. Resultados

Nesta tese demonstrou-se a aplicabilidade de equações não-lineares de Fokker-Planck, associadas a formas entrópicas não-aditivas, para a construção de modelos aplicáveis a sistemas complexos regidos por uma dinâmica estocástica. A generalidade das q -exponenciais permite a caracterização das distribuições do tipo cauda longa que comumente estão associadas à variável estocástica, mesmo quando um estado de equilíbrio dinâmico, correspondente ao regime estacionário da equação de continuidade, é atingido. A modelagem proposta se estende a casos cuja a dinâmica estocástica é de natureza não-markoviana.

Além disso, o estudo permite uma interpretação física para o termo de arrasto não-linear na equação de Fokker-Planck, estando este associado um efeito de fonte. Neste contexto, demonstrou-se que processos de reação-difusão podem ser associados a uma EFP não-linear (ver equação 3.25) apenas para o termo de arrasto, sendo este capaz de contabilizar os efeitos da reação química para a evolução temporal da concentração. É importante salientar que, enquanto a conexão entre a difusão anômala e uma equação de Fokker-Planck não-linear no termo difusivo é bastante difundida, a proposição de modelos com o termo de arrasto não-linear é pouco explorada na literatura, sendo inédita a interpretação física abordada neste trabalho.

Por fim, dentre as aplicações tratadas na tese, os modelos adotados permitiram as seguintes conclusões:

- A energia de ativação é uma função da temperatura para processos difusivos em líquidos superesfriados, exceto para o caso limite $m \rightarrow 2$. O coeficiente de difusão é diretamente proporcional à concentração da substância e emerge do formalismo uma expressão generalizada da lei de Arrhenius para difusividade, sendo a sua forma clássica recuperada para o caso limite supracitado.

- As equações básicas da Cinética Química podem ser derivadas a partir de um modelo de reação-difusão, correspondente a uma equação de Fokker-Planck não-linear, cuja não-linearidade é identificada apenas para o termo de arrasto. A expressão usual para a taxa de reação fora do equilíbrio é obtida para a condição $\vec{V}C \approx \vec{0}$ neste estágio da reação. A constante de equilíbrio químico emerge naturalmente do formalismo, sem a necessidade de modelos adicionais ou considerações empíricas. A lei de Arrhenius clássica consiste apenas num caso particular, emergindo uma energia de ativação generalizada e dependente da temperatura, análoga a obtida para fluidos superesfriados.
- A adoção de um modelo não-aditivo para a descrição do processo de corrosão por pites, fornece uma distribuição de probabilidade que apresenta um melhor ajuste aos dados experimentais, se comparado a um modelo estocástico markoviano, tal como o proposto na referência [73]. O modelo proposto, descrito pela equação 3.50, favorece estatisticamente os valores que estão na cauda da distribuição – os mais profundos e, portanto, os que oferecem maior risco a integridade do duto. O modelo sugere um comportamento não-markoviano e não-extensivo para a corrosão por pitting.
- Fontes cósmicas de raio X são não-extensivas, as distribuições de intensidade obedecem a distribuição q-gaussiana e o índice entrópico q da estatística de Tsallis, calculado para as fontes estudadas, apresenta um comportamento universal¹. A q-entropia decresce linearmente com o aumento de q , sugerindo que, quanto mais entrópico o sistema astrofísico, menor a sua não-extensividade.

2. Limitações

A equação de Fokker-Planck, mesmo para um processo não-linear de Markov, corresponde apenas aos dois primeiros termos da expansão de Kramers-Moyal (ver capítulo 2, seção 2.1), expressa pelas equações 2.32 e 2.37. Também é possível tratar a equação

¹O valor universal encontrado para q encontra-se no intervalo de valores para os quais a variância é dada pelo segundo momento da distribuição.

de Fokker-Planck como um caso particular de uma equação de continuidade mais geral, denominada *equação mestra* [3].

Os casos experimentais explorados, ou estão associados a estados de equilíbrio ou, com boa aproximação, podem ser tratados como processos de quase equilíbrio, o que permitiu restringir a análise ao regime estacionário da equação de Fokker-Planck não-linear, cuja solução é facilmente obtida por métodos analíticos. Os modelos estocásticos propostos correspondem a processos do tipo Ornstein-Uhlenbeck (ver capítulo 2, seção 2.3), ou seja, o potencial generalizado é quadrático (ver equações 2.73 e 2.75).

3. Perspectivas Futuras

As séries temporais de fontes cósmicas de raios X descrevem um processo estocástico decorrente do fluxo de fótons, uma vez que, a intensidade da radiação é diretamente proporcional ao número de fótons absorvidos por unidade de área e unidade de tempo. Esta dinâmica estocástica origina-se de processos quânticos de emissão de fótons de alta energia e, com base nos resultados experimentais, tal dinâmica pode ser descrita por equações de continuidade pertencentes à classe descrita pela equação 2.75. Mesmo que o índice entrópico apresente um comportamento universal, a interpretação física dos coeficientes generalizados pode fornecer uma compreensão mais clara sobre a relação entre os campos auto-gravitantes e a emissão de fótons por tais fontes astrofísicas.

A evolução dinâmica de um processo estocástico pode ser simulada a partir das soluções transientes correspondentes à classe de equações 2.75, algo que não foi explorado neste trabalho de tese. Os modelos não-aditivos dependem dos valores assumidos pelos expoentes e do potencial generalizado que caracterizam os coeficientes de arrasto e difusivo (ver equações 2.73 e 2.74). Ao mesmo tempo que a escolha de tais parâmetros dependem do sistema a ser modelado, os mesmos definem as propriedades das distribuições de probabilidade obtidas, revelando o grande potencial da modelagem física proposta.

Referências Bibliográficas

- [1] M. Nussenzveig (Organizador). *Complexidade e Caos*. UFRJ/COPEA, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2008. [1.1](#)
- [2] B. B. Mandelbrot. *The Fractal Geometry of Nature*. W. H. Freeman and Company, New York, 1975. [1.1](#)
- [3] Hannes Risken. *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications*. Springer, Berlim, 2nd edition, 1996. [1.1](#), [2.1.1](#), [2.1.2](#), [2.1.2](#), [2.1.2](#), [2.1.2](#), [3.3.7](#), [4.2](#)
- [4] R. Balescu. *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, New York, 1975. [1.1](#), [2.1.1](#), [2.1.2](#)
- [5] M. Toda R. Kubo and N. Hashitsune. *Statistical Physics II - Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer-Verlag, Berlim, 1989. [1.1](#), [2.1.1](#), [2.1.2](#), [2.1.2](#)
- [6] T. Tomé e M. J. de Oliveira. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. 2ª ed., Edusp, São Paulo, 2014. [1.1](#), [2.1.1](#), [2.1.2](#)
- [7] T. D. Frank. *Physica A*, 320:204–210, 2003. [1.1](#), [1.2](#), [1.4](#)
- [8] T. D. Frank. *Physica A*, 331:391–408, 2004. [1.1](#), [1.2](#), [1.4](#)
- [9] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, New York, 2nd edition, 1997. [1.1](#), [2.2.1](#)
- [10] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Butterworth Heinemann, Melbourne, 2nd edition, 1996. [1.1](#), [2.1.1](#), [2.2.1](#), [2.2.1](#), [2.3.1](#)
- [11] T. D. Frank. *Nonlinear Fokker-Planck Equations: Fundamentals and Applications*. Springer, Berlim, 2005. [1.2](#), [1.4](#), [2.1.3](#), [2.3.1](#)
- [12] M. A. Moret, V. Senna, G. F. Zebende, and P. Vaveliuk. *Physica A*, 389:6079, 2013. [1.2](#), [3.4.3](#)

- [13] M. A. Moret. *Phys. Lett. A*, 378:494, 2014. [1.2](#)
- [14] José A. Carrillo, María M. González, Maria P. Gualdani, and Maria E. Schonbek. *Communications in Partial Differential Equations*, 38:385–409, 2013. [1.2](#)
- [15] María J. Cárceres, José A. Carrillo, and Louis Tao. *Journal of Computational Physics*, 230:1084–1099, 2011. [1.2](#)
- [16] Constantino Tsallis. *J. Stat. Phys.*, 52:479–487, 1988. [1.2](#), [2.2.2](#), [2.2.2](#)
- [17] S. Umarov, C. Tsallis, and S. Steinberg. *Milan J. Math.*, 76:307–328, 2008. [1.2](#)
- [18] CMS Collaboration and V. Khachatryan et al. *Journal of High Energy Physics*, 2010(2):1–35, 2010. [1.2](#)
- [19] C. Vignat, A. Plastino, and A. R. Plastino. *Physica A*, 389:854, 2011. [1.2](#)
- [20] M. A. Moret. *Physica A*, 390:3055, 2011. [1.2](#)
- [21] P. Douglas, S. Bergamini, and F. Renzoni. *Phys. Rev. Lett.*, 96:110601, 2006. [1.2](#)
- [22] B. Liu and J. Goree. *Phys. Rev. Lett.*, 100:055003, 2008. [1.2](#)
- [23] R.G. DeVoe. *Phys. Rev. Lett.*, 102:063001, 2009. [1.2](#)
- [24] R.M. Pickup, R. Cywinski, C. Pappas, B. Farago, and P. Fouquet. *Phys. Rev. Lett.*, 102:097202, 2009. [1.2](#)
- [25] L. Telesca. *Physica A*, 389:1911, 2010. [1.2](#)
- [26] A. R. Plastino and A. Plastino. *Physica A*, 222:347–354, 1995. [1.2](#), [2.3.1](#), [2.3.1](#), [5](#), [2.3.2](#)
- [27] V. Schwämmle, E. M. F. Curado, and F. D. Nobre. *Eur. Phys. J. B*, 58:159–165, 2007. [1.2](#), [2.3.1](#), [2.3.2](#)
- [28] V. Schwämmle, E. M. F. Curado, and F. D. Nobre. *Eur. Phys. J. B*, 70:107–116, 2009. [1.2](#), [2.3.1](#), [2.3.1](#), [2.3.1](#), [2.3.2](#)
- [29] E. A. Novikov. *Sov. Phys.-JETP*, 20:1290, 1965. [2.1.1](#)
- [30] T. D. Frank. *Phys. Rev. E*, 72:011112, 2005. [2.1.1](#)

- [31] Constantino Tsallis. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World*. Springer, New York, 2009. [2.2.2](#), [2.2.2](#)
- [32] E. M. F. Curado and C. Tsallis. *J. Phys. A*, 24:L69, 1991. [2.2.2](#)
- [33] C. Tsallis, R. S. Mendes, and A. R. Plastino. *Physica A*, 261:534, 1998. [2.2.2](#)
- [34] S. A. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.*, 4:226, 1889. [3.1.1](#), [3.1.3](#)
- [35] E. T. Denisov, O. M. Sarkisov, and G. I. Likhtenshtein. *Chemical Kinetics: Fundamentals and New Developments*. Elsevier, 2003. [3.1.1](#), [3.2.3](#)
- [36] M. Z. Trautz. *Anorg. Chem.*, 96:1, 1916. [3.1.1](#)
- [37] W. C. M. Lewis. *J. Chem. Soc.*, 136:471, 1918. [3.1.1](#)
- [38] K. J. Laidler and M. C. Klng. *J. Phys. Chem.*, 87:2657, 1983. [3.1.1](#)
- [39] R. C. Tolman. *J. Am. Chem. Soc.*, 42:2506, 1920. [3.1.1](#)
- [40] H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, 3:107, 1935. [3.1.1](#)
- [41] C. Eckart. *Phys. Rev.*, 35:1303, 1930. [3.1.1](#)
- [42] E. Wigner. *J. Chem. Phys.*, 5:720, 1937. [3.1.1](#)
- [43] R. P. Bell. *The Tunnel Effect in Chemistry*. Chapman and Hall, New York, 1980. [3.1.1](#)
- [44] D. G. Truhlar, A. D. Issacson, and B. C. Garrett. *Generalized Transition State Theory of Chemical Reaction Dynamics*. CRC Press, Boca Raton, 1985. [3.1.1](#)
- [45] H. A. Kramers. *Physica*, 7:284, 1940. [3.1.1](#)
- [46] I. W. M. Smith. *Chem. Soc. Rev.*, 37:812, 2008. [3.1.1](#)
- [47] V. Aquilanti, S. Cavalli, D. D. Fazio, A. Volpi, A. Aguilar, and J. M. Lucas. *Chemical Physics*, 308:237, 2005. [3.1.1](#)
- [48] R. Meanda-Paneda, D. G. Truhlar, and A. Fernandez-Ramos. *J. Chem. Phys.*, 134:094302, 2011. [3.1.1](#)

- [49] D. G. Truhlar and A. Kohen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98:848, 2001. [3.1.1](#)
- [50] M. Nishiyama, S. Kleijn, V. Aquilanti, and T. Kasai. *Chem. Phys. Lett.*, 498:209, 2010. [3.1.1](#)
- [51] V. Aquilanti, K. C. Mundim, M. Elango, S. Kleijn, and T. Kasai. *Chem. Phys. Lett.*, 498:209, 2010. [3.1.1](#)
- [52] Charles Kittel. *Introdução a Física do Estado Sólido*. LTC, Rio de Janeiro, 8 edition, 2006. [3.1.2](#)
- [53] Ludovic Berthier and Giulio Biroli. *Rev. Mod. Phys.*, 83(2):587–645, 2011. [3.1.2](#)
- [54] M. D. Ediger, C. A. Angell, and Sidney R. Nagel. *J. Phys. Chem.*, 100:13200–13212, 2012. [3.1.2](#)
- [55] J. Matthiessen, R. S. Smith, and B. D. Kay. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2:557, 2011. [3.1.3](#), [3.1.5](#), [3.1.5](#)
- [56] R. S. Smith and B. D. Kay. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3:725–730, 2012. [3.1.3](#), [3.1.5](#)
- [57] J. Orava, A. L. Greer, B. Gholipour, D. W. Hewak, and C. E. Smith. *Nature Materials*, 3:279, 2012. [3.1.3](#)
- [58] T. S. Li, D. Donadio, L. M. Ghiringhelli, and G. Galli. *Nature Materials*, 3:726, 2009. [3.1.3](#)
- [59] S. A. Kivelson and G. Tarjus. *Nature Materials*, 2:831, 2008. [3.1.3](#)
- [60] S. Sastry and C. A. Angell. *Nature Materials*, 2:739, 2003. [3.1.3](#)
- [61] Z. H. Yang, Y. Fujii, F. K. Lee, C. H. Lam, and O. K. Tsui. *Science*, 328:1676, 2010. [3.1.3](#)
- [62] Patrick D. T. O'Connor and Andre Klyner. *Practical Reliability Engineering*. John Wiley and Sons, New York, 2012. [3.3.1](#)
- [63] T. Burstein, C. Liu, R. M. Souto, and S. P. Vines. *Corros. Eng. Sci. Tech.*, 39(1):25–30, 2004. [3.3.2](#)

- [64] ASTM G46-94A. Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion. Technical report, American Society for Testing and Materials, Filadélfia, 1999. [3.3.2](#)
- [65] A. Valor, F. Caleyo, L. Alfonso, D. Rivas, and J. M. Hallen. *Corrosion Science*, 49:559–579, 2007. [3.3.2](#), [3.3.3](#), [3.3.3](#)
- [66] Vicente Gentil. *Corrosão*. LTC, Rio de Janeiro, 3 edition, 1996. [3.3.2](#)
- [67] Roger Newman. *J. Electrochem. Soc. Classics*, 19(1):33–38, 2010. [3.3.2](#), [3.3.3](#)
- [68] J.R. Galvele. *J. Electrochem. Soc.*, 123:464, 1976. [3.3.3](#)
- [69] E. Castillo. *Extreme Value Theory in Engineering*. Academic Press, San Diego, 1988. [3.3.3](#)
- [70] F. Caleyo, J. C. Velázquez, A. Valor, and J. M. Hallen. *Corrosion Science*, 51:1925–1934, 2009. [3.3.3](#), [3.3.3](#)
- [71] J.C. Velázquez, J.A.M. Van Der Weide, Enrique Hernández, and Héctor Herrera Hernández. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9:4129 – 4143, 2014. [3.3.3](#)
- [72] E. J. Gumbel. *Ann. Inst. Henri Poincaré*, 5(2):115–158, 1935. [3.3.3](#)
- [73] Eliana Nogueira Camacho. *Modelo Markoviano de Degradação com Espaço de Estados Contínuo Aplicado na Avaliação de Envelhecimento de Componentes Passivos de Plantas Nucleares - Aplicações a Tubulações Corroídas*. Phd dissertation, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Brazil, 2010. Disponível online em <http://tesesufjrj.wordpress.com/category/2010/page/18/>. [3.3.3](#), [3.3.3](#), [3.3.4](#), [3.3.4](#), [4.1](#)
- [74] EPRI Final Report. Life cycle management sourcebook for nuclear plant service water systems. Technical report, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, 2005. [3.3.4](#)
- [75] C. Hoffmeister, G. Richter, and W. Wenzel. *Variable Stars*. Springer-Verlag, Berlin, 1985. [3.4.1](#)
- [76] J. Frank, A.R. King, and D.J. Reine. *Accretion Power in Astrophysics*. Cambridge University Press, 2nd edition, 19. [3.4.1](#)

- [77] Kepler de Souza Oliveira Filho and Maria de Fatima Oliveira Saraiva. *Astronomia e Astrofísica*. Livraria da Física, São Paulo, 3 edition, 2014. [3.4.1](#), [3.4.1](#)
- [78] M.A. Moret, G.F. Zebende, E. Nogueira, and M.G. Pereira. *Phys. Rev. E*, 68:041104, 2003. [3.4.3](#)
- [79] G.F. Zebende, E. Nogueira, M.G. Pereira, and M.A. Moret. *Physica A*, 349:452, 2005. [3.4.3](#)
- [80] D. Huber and D. Pfenniger. *Astron. Astrophys*, 386:359, 2002. [3.4.3](#)
- [81] H. di Nella, M. Montouri, G. Paturel, L. Pietronero, and F. Sylos Labini. *Astron. Astrophys.*, 308:33, 1996. [3.4.3](#)
- [82] R.R. Rosa, H.O. Vats, F.M. Ramos, A. Zanandrea, C. Rodrigues Neto, F.C.R. Fernandes, M.J.A. Bolzan, E.L. Rempel, R.C. Brito, N.L. Vijaykumar, and H.S. Sawant. *Adv. Space Res.*, 29:463, 2002. [3.4.3](#)
- [83] G.F. Zebende, M.V.S. da Silva, A.C.P. Rosa, A.S. Alves, J.C.O. de Jesus, and M.A. Moret. *Physica A*, 342:322, 2004. [3.4.3](#)
- [84] S. Hilbert, L. Marian, R.E. Smith, and V. Desjacques. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, 426:2870, 2012. [3.4.6](#)

.0

Antonio César do Prado Rosa Junior

Salvador, 04 de 2015.