

6 Modelagem Computacional

Neste capítulo descrevemos a metodologia aplicada para a simulação numérica do modelo de inchamento unidimensional bem como suas limitações. A modelagem computacional foi realizada idealizando a microestrutura porosa do polímero constituída por um arranjo de placas planas paralelas incompressíveis que incham livremente. Inicialmente apresentamos as curvas de inchamento teórico obtidas fazendo uso das variáveis empíricas determinadas no capítulo de Resultados Experimentais e na literatura. É importante ressaltar mais uma vez, que devido à simplicidade da microestrutura porosa do sólido e às limitações do modelo, neste capítulo procuramos comparar em forma qualitativa os resultados teóricos com os valores experimentais objetivando compreender a dinâmica do fenômeno de inchamento.

Para tanto analisamos a sensibilidade do modelo teórico mudando separadamente os valores das constantes de equilíbrio, módulo de Young, área superficial específica e espessura das placas.

Finalmente estudamos o comportamento da densidade de carga elétrica superficial como função da concentração da solução *bulk* e do pH analisando a relevância destes dois parâmetros no mecanismo de inchamento.

6.1 Metodologia aplicada e limitações

Assumindo a microestrutura da célula periódica constituída por placas planas paralelas incompressíveis, adaptamos o nosso modelo de inchamento unidimensional em duas escalas às condições experimentais estabelecidas durante as medidas de inchamento. Devido a que na determinação experimental do inchamento as partículas de resina incham livremente (ver Figura 6.1), consideramos nula a componente ortogonal às placas do tensor das tensões macroscópico ($\sigma_{T_y}^0 = P = 0$) e $p_b = 0$ a pressão atmosférica.

Partindo das considerações anteriores, o nosso modelo de inchamento macroscópico unidimensional (4-134)-(4-136) é reduzido a:



Figura 6.1: Condições experimentais na determinação do inchamento (Inchamento livre).

$$\sigma_{e_y}^0 - \Pi_{d_y}^0 = 0$$

$$\sigma_{e_y}^0 = -E_s \ln \left(\frac{1 - \phi_f}{1 - \phi_0} \right) \quad (6-1)$$

$$\Pi_{d_y}^0 = 2RTC_b \left[\cosh \left(\frac{F\Psi_0^0}{RT} \right) - 1 \right]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\Psi^0}{dy^2} = \frac{2FC_b}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \sinh \left(\frac{F\Psi^0}{RT} \right) \\ \frac{d\Psi^0}{dy} = 0 \quad \text{em } y = 0 \\ \frac{d\Psi}{dy} = \frac{\sigma^0}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \quad \text{em } y = H \end{array} \right. \quad (6-2)$$

Onde C_b , ϕ_f e σ^0 são dadas por:

$$C_b = C_{H_b} + C_{Na_b} \quad (6-3)$$

$$\phi_f = \frac{H}{H + \delta}$$

$$\sigma^0 = -\frac{FCTC}{As} \left[\frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}) \exp\left(-\frac{F\zeta^0}{RT}\right)} \right]$$

No sistema de equações unidimensionais (6-1)-(6-3), observamos que o problema de inchamento da resina depende de dez parâmetros experimentais: das concentrações de prótons C_{H_b} e dos íons sódio C_{Na_b} na solução *bulk*, das constantes de equilíbrio das reações de desprotonação K_1 e sorção K_2 , da capacidade de troca catiônica CTC , da porosidade inicial ϕ_0 , Módulo de Young E_s e da área superficial específica do sólido As , bem como da espessura das placas δ e da separação média entre as mesmas H .

Para o cálculo numérico do inchamento do polímero relativo a cada curva de titulação, utilizamos os parâmetros experimentais associados ao equilíbrio químico da resina: C_{H_b} , C_{Na_b} , K_1 , K_2 , CTC estimados no Capítulo 3. Por sua vez, a variável ϕ_0 foi calculada como o valor da porosidade da resina no primeiro ponto de pH nas curvas de titulação. Os valores do Módulo de Young E_s e da área superficial específica As da resina foram obtidos a partir de dados reportados nas referências [26, 27, 161] para resinas carboxílicas de troca catiônica similares. Para o parâmetro que simula a espessura da superfície carregada da resina δ , adotamos valores próximos aos comprimentos típicos entre as ligações carbono-carbono [162–164].

Analisando o sistema de equações (6-1)-(6-3) observamos que H , parâmetro associado ao inchamento da resina pois define o espaçamento médio entre as placas, é a incógnita do sistema de equações que determina a dinâmica do equilíbrio entre as forças $\Pi_{d_y}^0$ e $\sigma_{e_y}^0$ ao influenciar fortemente a solução do problema de Poisson-Boltzmann bem como o cálculo da porosidade ϕ_f . Considerando que no contexto da teoria da camada dupla elétrica o fenômeno inchamento é gerado na escala de poro pela interseção dos potenciais elétricos no comprimento de Debye, adotamos $H_{min} = 1 \times 10^{-9}m$, $H_{max} = 1 \times 10^{-10}m$, faixa de valores com ordens de grandeza próximos de L_D .

Para a simulação numérica do modelo de inchamento, discretizamos o domínio do fluido de $y=0$ a $y=H$ em 500 elementos lineares e optamos por solucionar em forma acoplada o sistema de equações unidimensionais. Relembrando a não linearidade do problema de Poisson-Boltzmann, determinamos os valores de potencial elétrico para H_{min} e H_{max} construindo o sistema linear de equações para a malha de 500 elementos a partir de (5-24), (5-29)-(5-30) e resolvendo iterativamente o problema de Poisson-Boltzmann usando o método de Newton-Raphson. Para tanto, adotamos o método de decomposição gaus-

siana admitindo uma tolerância máxima de 10^{-8} para o erro entre estimativas sucessivas do potencial elétrico adimensional. Em seguida, utilizamos como restrição dinâmica do problema de inchamento o balanço mecânico dado por (6-1). Após a comparar o erro associado a tal restrição com um valor de tolerância de 10^{-4} , otimizamos os valores de H através do método da Bissecção.

O algoritmo de resolução apresentado na Figura 6.2 ilustra o procedimento adotado para a solução do sistema de equações.

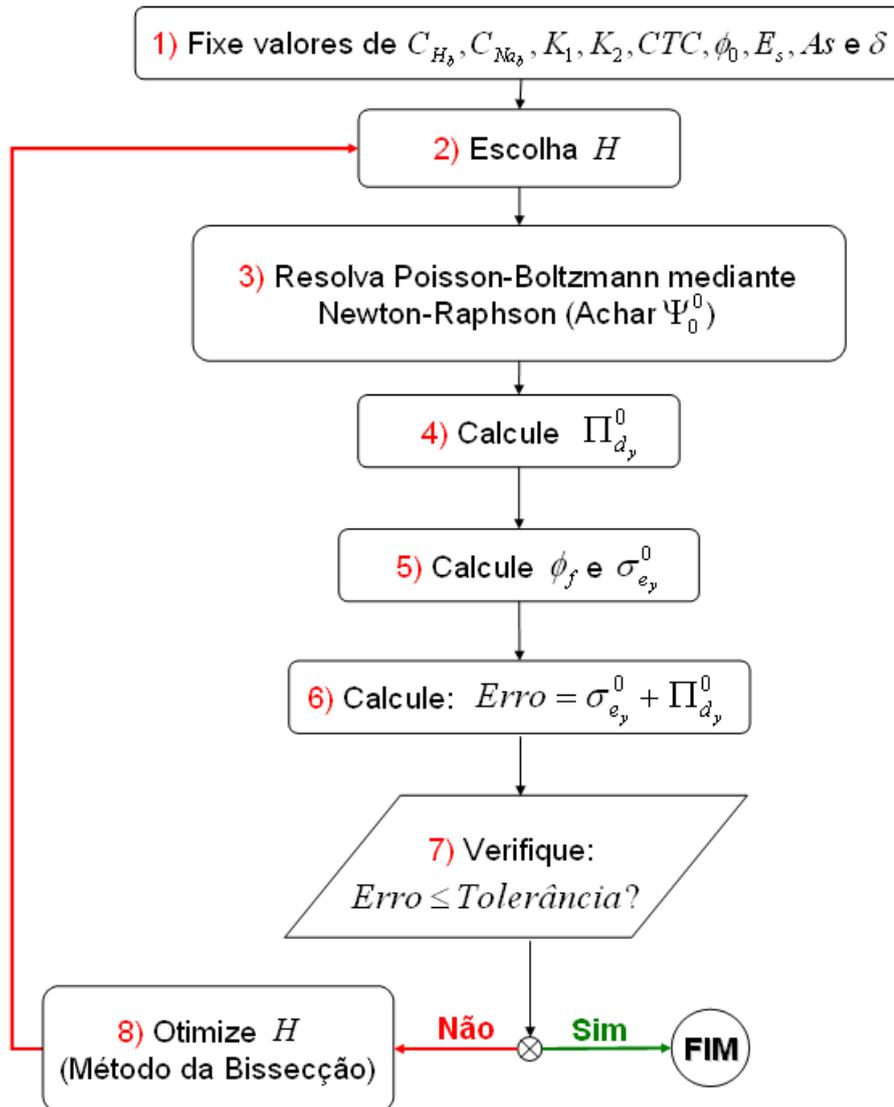


Figura 6.2: Diagrama esquemático do algoritmo adotado para o cálculo do espaçamento meio entre as placas H .

O processo todo se traduz em computar os valores de H para cada conjunto de dados $\{C_{H_b}, C_{Na_b}, K_1, K_2, CTC, \phi_0, E_s, As, \delta\}$ associados às curvas de titulação, de tal forma que o valor estimado satisfaça a equação diferencial e a restrição do balanço de forças. A seguir apresentamos o método de determinação bem como alguns valores das variáveis do problema:

C_{H_b} : Calculada a partir dos valores de pH medidos em cada curva de titulação (equação (3-6)).

$C_{N_{ab}}$: Calculada para cada curva empírica mediante o princípio de eletroneutralidade e o produto iônico da água (equação (3-10)).

K_1, K_2 : Obtidas para cada curva empírica mediante HYPERQUAD (Tabela 3.3).

CTC : Determinada a partir das curvas de titulação da resina e das soluções branco (Tabela 3.2).

ϕ_0 : 0,45 (Determinada a partir das massas seca e úmida da resina no primeiro ponto de pH de cada curva de titulação).

E_s : 2,5 MPa e 3,2 MPa (Faixa de valores tomados da referência [161]).

As : 1600 m²/g e 900 m²/g (Faixa de valores tomados das referências [26, 27]).

δ : 1×10^{-9} m e 1×10^{-10} m (Valores próximos à distância entre as ligações carbono-carbono [162–164]).

Uma vez computados os valores de H para cada pH das curvas de titulação, calculamos o inchamento teórico da resina em função da separação média entre as placas. Invocando a equação (4-110) o H pode ser definido pela igualdade:

$$H = \frac{\delta V_f}{V_T - V_f} \quad (6-4)$$

Descrevendo o volume total na forma $V_T = V_f + V_s$ e substituindo os volumes do sólido V_s e do fluido V_f em função da massa e densidade de cada fase, a equação (6-4) pode ser reescrita na forma:

$$H = \delta \left(\frac{m_f \rho_s}{m_s \rho_f} \right) \quad (6-5)$$

Arbitrando m_s a massa seca da resina em um ponto de referência e inserindo a definição do inchamento teórico $I \equiv m_f/m_s$ na equação (6-5), obtemos:

$$I = \left(\frac{H}{\delta} \right) \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right) \quad (6-6)$$

A densidade $\rho_s = 1180$ g/l foi estimada partindo do dado de gravidade específica reportado na ficha técnica do trocador iônico, em quanto que para o fluido utilizamos a densidade da água em condições normais de pressão e

temperatura ($\rho_f = 1000\text{g/l}$).

Com a finalidade de validar qualitativamente o nosso modelo de inchamento, após cada simulação numérica comparamos os valores de inchamento obtidos em cada ponto experimental das curvas de titulação com os valores teóricos computados mediante a relação (6-6).

Uma descrição realista do fenômeno de inchamento da resina em termos matemáticos é muito complexa devido à dificuldade de representar fielmente a microestrutura porosa do polímero bem como a distribuição superficial de carga. Além da identificação e estimativa do grande número de parâmetros experimentais de difícil obtenção que influenciam o inchamento da resina e que são fortemente determinados pelo processo de polimerização.

O desenvolvimento de um modelo complexo considerando o universo de variáveis possíveis de influenciar o inchamento da resina, dificulta o esclarecimento dos fenômenos associados ao mecanismo de inchamento assim como aumenta a complexidade da solução do problema cujo cômputo pode não retribuir o grande investimento numérico e computacional.

Por este motivo o objetivo deste estudo é formular um modelo de compreensão visando não uma reprodução quantitativa, mas sim qualitativa do processo de inchamento da resina em soluções eletrolíticas aquosas, através de uma representação simplificada de sua estrutura e do estudo dos fenômenos eletro-químico-mecânicos na microescala.

Entre as simplificações realizadas na modelagem unidimensional aqui descrita podemos mencionar:

1. Limitações associadas ao emprego da teoria da camada dupla elétrica no caso unidimensional como: modelagem da estrutura porosa da resina como longas placas planas paralelas empilhadas com densidade de carga superficial uniformemente distribuída e tratamento dos íons como sendo cargas pontuais com diâmetro iônico desprezível, limitando sua aplicabilidade a soluções eletrolíticas com concentrações de até 0,1 M.
2. Modelagem das partículas de resina como um sistema de porosidade simples, sendo o caso real muito mais complexo por se tratar de um sistema de porosidade dupla composto pelas porosidades intrapartícula e interpartícula.

6.2

Simulações Numéricas

Na primeira fase da simulação fixamos os valores de $E_s = 2,5\text{MPa}$, $A_s = 1600\text{m}^2/\text{g}$ e $\delta = 1 \times 10^{-9}\text{m}$, bem como os valores das constantes de equilíbrio K_1 e K_2 determinados mediante HYPERQUAD, valores que re-apresentamos na tabela 6.1. As curvas de inchamento teórico em função do pH foram construídas a partir dos resultados do modelo para cada conjunto de dados $\{C_{H_b}, C_{Na_b}, CTC, \phi_0\}$ das três curvas de titulação.

Tabela 6.1: Constantes de equilíbrio obtidas mediante HYPERQUAD.

[NaCl] M	K_1 (M)	K_2 (M^{-1})
1	$9,8084 \times 10^{-6}$	0,6987
0,1	$6,4669 \times 10^{-6}$	5,1963
0,01	$6,7390 \times 10^{-7}$	0,8482

Na segunda fase da simulação, estudamos a resposta do modelo unicamente frente a mudanças nos valores de K_1 e K_2 . Seguidamente retomamos os valores de tais constantes obtidas mediante HYPERQUAD e analisamos separadamente as curvas de inchamento teórico obtidas para os dois valores extremos de E_s , A_s e δ .

Devido à concordância entre o comportamento teórico obtido para as três salinidades, no texto analisamos os resultados obtidos para NaCl 0,1 M, reservando o Apêndice A para a apresentação das curvas teóricas obtidas para as concentrações de NaCl 1 M e 0,01 M.

Dando seqüência à primeira fase da simulação, apresentamos na figura 6.3 a comparação dos resultados numéricos e experimentais do inchamento da resina em função do pH para as três salinidades.

Na figura 6.3 podemos observar que as curvas teóricas apresentam tendências similares às experimentais. Associamos a diferença observada entre o conjunto de curvas basicamente às limitações do modelo. Neste trabalho, a superfície da resina (representando as cadeias poliméricas) é considerada em forma de placas planas uniformemente carregadas. No caso real, a complexidade da geometria da superfície carregada na microescala, a provável existência de anisotropia no inchamento devido a possíveis distribuições aleatórias de densidade de carga elétrica superficial (fortemente determinada pelo processo de preparação da resina), bem como a existência de porosidade dupla, são elementos determinantes na dinâmica do inchamento do polímero. A soma destes fatores torna a resposta do inchamento real menor e mais complexa do que no caso ideal modelado. Porém relembramos mais uma vez, que trata-se de um

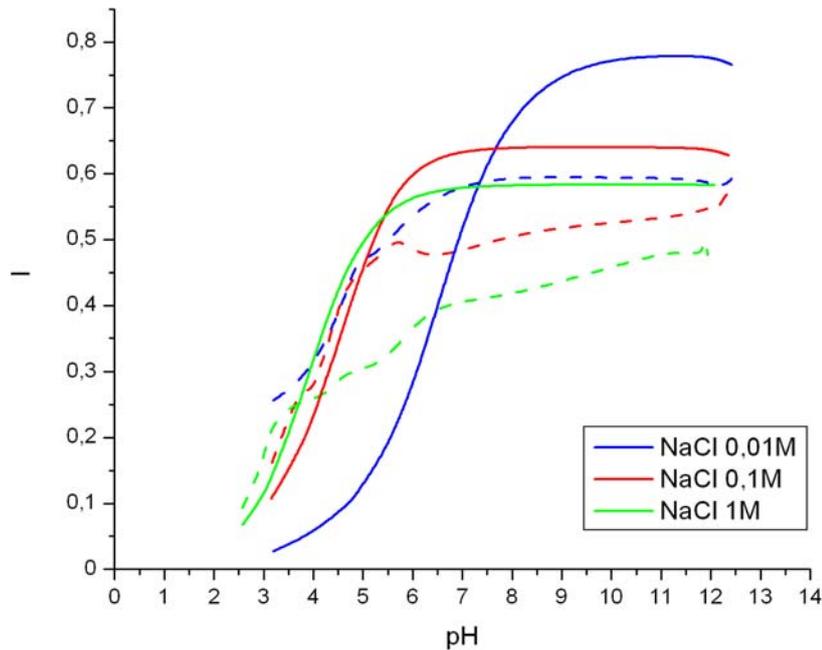


Figura 6.3: Curvas de inchaço para os valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD (Tabela 6.1). Experimento (linhas tracejadas) e Modelo de PB (linhas sólidas), $E_s=2,5\text{MPa}$, $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$, $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$.

modelo simplificado objetivado ao entendimento do mecanismo de inchaço do polímero.

Retomando os resultados da figura 6.3, o aumento do inchaço observado com o incremento do pH pode ser explicado em função das interações eletroquímicas que acontecem na escala de poro durante o processo de titulação. Devido à composição da base (NaOH em NaCl), a medida que o pH se torna mais básico aumenta a concentração dos íons sódio e oxidrila na solução *bulk*, iniciando-se o processo de difusão de tais íons para o interior do polímero. Os íons hidrogênio ligados aos grupos carboxila da resina reagem com os íons OH^- formando água, e como resultado da desprotonação desses grupos gera-se um excesso de carga negativo na superfície da resina. Esse excesso de carga produz a repulsão eletrostática entre as duplas camadas elétricas no meio poroso do polímero promovendo seu inchaço. Ao mesmo tempo, parte dos íons sódio que difundiram da solução *bulk* ao interior da resina se aproximam do grupo carregado para neutralizar o excesso de carga a través de ligação química ou física. Desta maneira, na medida que aumenta a concentração do *bulk*, aumenta a pressão de disjunção $\Pi_{d_y}^0$ como resposta aos fenômenos eletroquímicos previamente descritos, gerando o afastamento entre as placas e portanto o inchaço da resina que por sua vez é restringido pela força elástica restauradora $\sigma_{e_y}^0$ através do balanço de forças (6-1a).

Na figura 6.3 observamos em todas as curvas que após um determinado

valor de pH, embora continue aumentando a concentração do *bulk*, o inchamento permanece constante. A explicação deste fenômeno será analisada em detalhes na seção 6.2.5.

6.2.1 Efeito das constantes de equilíbrio

Para evidenciar a sensibilidade do modelo frente às mudanças das constantes de equilíbrio, realizamos inicialmente simulações variando apenas o valor de K_1 , e construímos as curvas de inchamento teórico em função do pH da solução eletrolítica para as concentrações de NaCl 1 M, 0,1 M e 0,01 M.

Na figura 6.4 relativa à salinidade de 0,1 M, observamos a forte influência da constante de equilíbrio K_1 associada às reações de desprotonação, no inchamento teórico da resina para $3 \leq \text{pH} \leq 7$. Nessa faixa notamos que para um valor fixo de pH, a medida que aumenta o valor da constante aumenta o inchamento calculado.

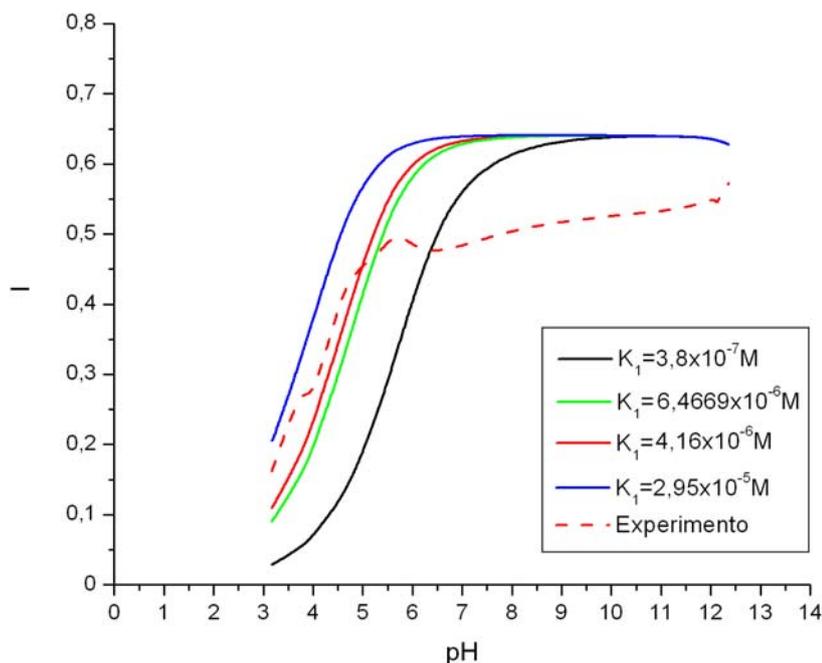


Figura 6.4: Efeito do valor de K_1 no Inchamento. NaCl 0,1 M, $E_s=2,5\text{MPa}$, $K_2=5,1963\text{M}^{-1}$, $\delta=1 \times 10^{-9}\text{m}$, $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$.

Conforme a definição de K_1 dada pela equação (6-7), observamos que esta constante de equilíbrio é diretamente proporcional à concentração do grupo carregado na superfície da resina \overline{C}_{RCOO^-} . Por tanto o incremento de K_1 implica o aumento da carga superficial no polímero e conseqüentemente uma maior separação entre as placas (inchamento). Nas figuras A.1 e A.2 do Apêndice A.1 observamos que tal comportamento é reproduzido para as concentrações de 1 M e 0,01 M de NaCl.

$$K_1 = \frac{C_H \bar{C}_{RCOO^-}}{\bar{C}_{RCOOH}} \quad (6-7)$$

Seguidamente realizamos as simulações numéricas para o cômputo do inchamento teórico mudando apenas a constante de equilíbrio K_2 . Os resultados do inchamento numérico em função do pH são apresentados na figura 6.5 para NaCl 0,1 M.

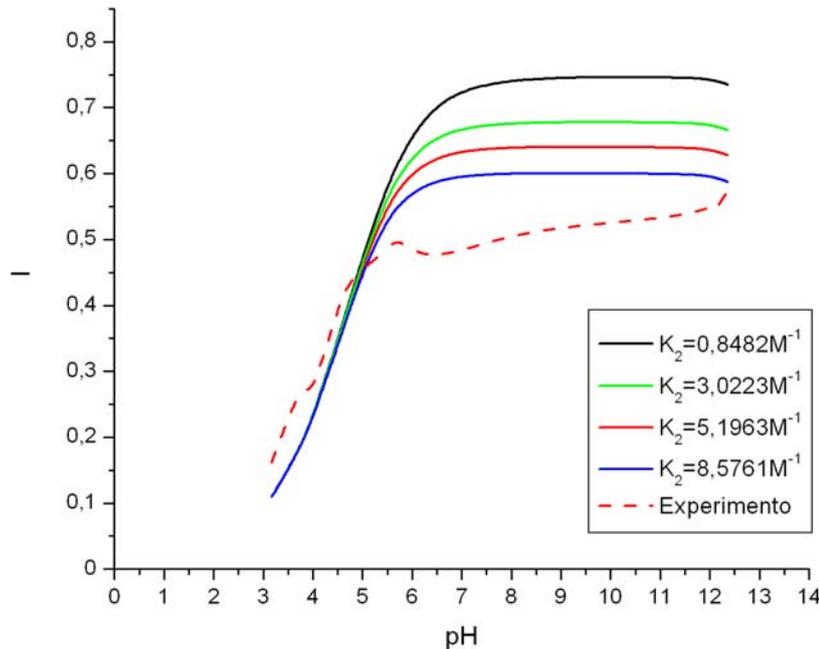


Figura 6.5: Efeito do valor de K_2 no Inchamento. NaCl 0,1 M, $E_s=2,5\text{MPa}$, $K_1=6,4669 \times 10^{-6}\text{M}$, $\delta=1 \times 10^{-9}\text{m}$, $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$.

Na figura 6.5 observamos que o comportamento das curvas é o mesmo em valores de ($\text{pH} \leq 5$), evidenciando-se o efeito do valor da constante de equilíbrio K_2 em pH básicos. A partir de $\text{pH} > 7$, notamos que para um mesmo valor de pH quanto maior o valor de K_2 menor o inchamento teórico.

Citando a definição da constante K_2 através da equação (6-8), observamos que ao contrário de K_1 , a constante associada à formação da espécie $RCOONa$ é inversamente proporcional à concentração do grupo $RCOO^-$ responsável pela carga elétrica da resina. Por tanto, o aumento de K_2 , é traduzido em uma menor densidade superficial de carga e subseqüentemente em um menor inchamento. Nas figuras A.3 e A.4, apresentadas no Apêndice A.2 observamos um comportamento análogo nas curvas de inchamento teórico em função do pH para as salinidades de 1 M e 0,01 M de NaCl.

$$K_2 = \frac{\bar{C}_{RCOONa}}{C_{Na} \bar{C}_{RCOO^-}} \quad (6-8)$$

6.2.2 Efeito do módulo de Young

Nesta subseção desenvolvemos simulações numéricas para dois valores extremos de módulo de Young 2,5MPa e 3,2MPa mantendo os demais parâmetros constantes.

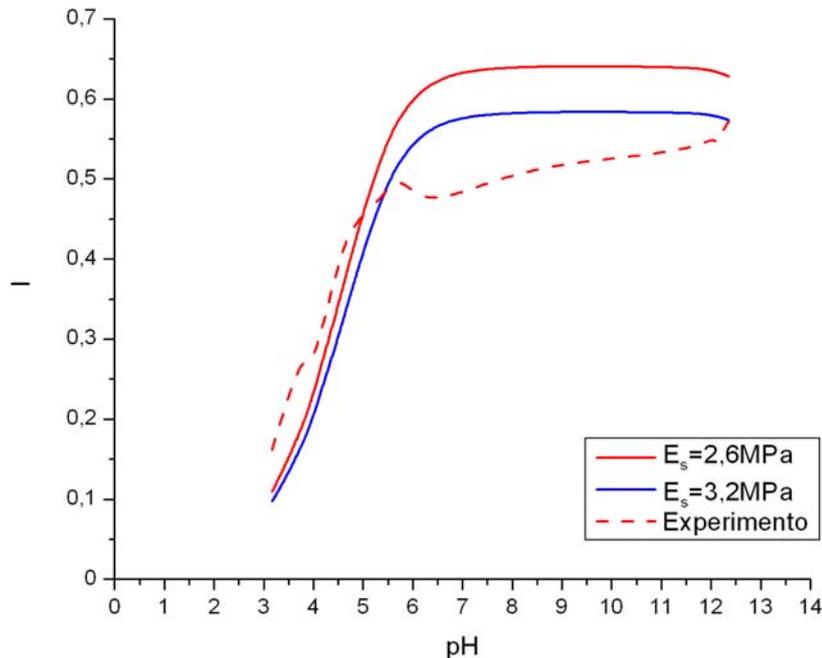


Figura 6.6: Efeito do valor do módulo de Young no Inchaço - NaCl 0,1 M. Valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD, $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$, $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$.

Na figura 6.6 construímos a dependência do inchaço da resina em função do pH da solução aquosa. Os resultados numéricos demonstram que para um valor fixo de pH o menor inchaço acontece na curva do material menos elástico. Tal comportamento é clássico para materiais modelados através da Lei de Hook [165–167].

A análise da relação módulo de Young-Inchaço observada nos resultados numéricos, pode ser realizada retomando as relações que descrevem o inchaço teórico da resina, dado pelo sistema de equações (6-1). Considerando $\phi_0 = 0,45$ e inserindo a expressão (6-3b) para ϕ_f em (6-1b), obtemos a equação para a tensão elástica:

$$\sigma_{e_y}^0 = -E_s \ln \left(\frac{\delta}{0,55(H + \delta)} \right) \quad (6-9)$$

Por sua vez, invocando as expressões (6-1a), (6-1c) e (6-6) apresentamos as equações para a determinação do inchaço teórico da resina:

$$\sigma_{e_y}^0 - \Pi_{d_y}^0 = 0$$

$$I = \left(\frac{H}{\delta}\right) \left(\frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \quad (6-10)$$

$$\Pi_{d_y}^0 = 2RTC_b \left[\cosh\left(\frac{F\Psi_0^0}{RT}\right) - 1 \right]$$

Em condições de equilíbrio termodinâmico, para um módulo de Young dado, o valor da separação média entre as placas H deve satisfazer a equação (6-10a) correspondente ao balanço de forças. Mantendo todos os demais parâmetros constantes $\{C_b, K_1, K_2, CTC, As\}$ e variando apenas o módulo de elasticidade, o aumento do E_s é traduzido em um aumento da força elástica $\sigma_{e_y}^0$ e conseqüentemente uma maior resistência ao inchamento da resina como mostra a figura 6.6. Comportamento que é analogamente observado para 1 M e 0,01 M de NaCl nas curvas A.5 e A.6 apresentadas no Apêndice A.3.

6.2.3

Efeito da área superficial específica

Com o objetivo de compreender a influência da área superficial no modelo matemático propomos uma simulação numérica para diferentes valores de concentração salina 0,1 M, 0,01 M e 1 M de NaCl considerando os dois valores extremos de área superficial específica 1600 m²/g e 900 m²/g e mantendo constantes todos os demais parâmetros do modelo. Na figura 6.7 apresentamos o inchamento da resina em função do para pH para os dois valores da área superficial e uma concentração de NaCl 0,1 M.

O parâmetro As está estritamente relacionado à densidade máxima de sítios ativos na resina $\Gamma_{max} = CTC/As$, e corresponde à área total onde encontra-se distribuída a carga elétrica superficial no polímero. No modelo matemático, a densidade superficial de carga é computada de acordo com a equação:

$$\sigma^0 = -\frac{FCTC}{As} \left[\frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}) \exp\left(-\frac{F\zeta^0}{RT}\right)} \right] \quad (6-11)$$

Onde a capacidade de troca catiônica CTC é o parâmetro que quantifica os sítios ativos disponíveis para troca, ou seja os sítios na forma protonada ($RCOOH$), carregada ($RCOO^-$) ou substituída ($RCOONa$). Mantendo todos

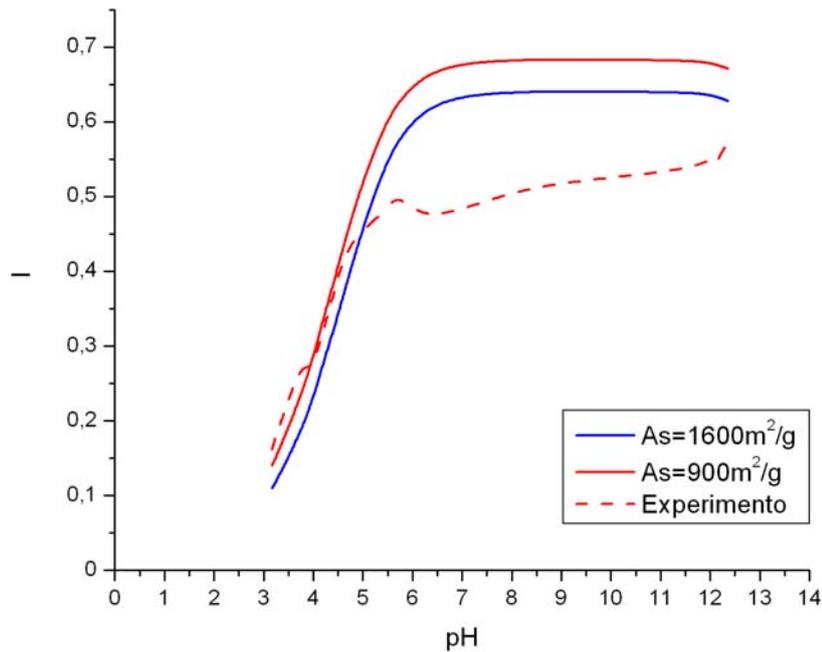


Figura 6.7: Efeito do valor da área superficial específica no Inchamento - NaCl 0,1 M. Valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$, $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$.

os parâmetros constantes e considerando um valor fixo de pH, os resultados numéricos na curva 6.7 mostram que a diminuição do valor da área superficial específica provoca o aumento da densidade de carga superficial gerando uma maior separação entre as placas e conseqüentemente um maior inchamento. As figuras A.7 e A.8 no Apêndice A.4 mostram um resultado análogo à figura 6.7. Tal comportamento deve-se justamente ao aumento dessas interações eletrostáticas causadas pela diminuição da área superficial específica.

6.2.4 Efeito da espessura das placas

Nesta subseção realizamos o estudo teórico do inchamento para dois valores da espessura das placas $\delta = 1\times 10^{-9}\text{m}$ e $\delta = 1\times 10^{-10}\text{m}$ considerando constantes os demais parâmetros do modelo. Analisando a expressão (6-10b) percebemos que a influência do valor da espessura das placas no inchamento teórico da resina está fortemente associada à ordem de grandeza do H computado pelo modelo para os diferentes valores de δ . Portanto iniciamos nosso estudo analisando o comportamento do H em função do pH para os dois valores de δ . Na figura 6.8 apresentamos os valores de H em função do pH para a concentração de NaCl 0,1 M.

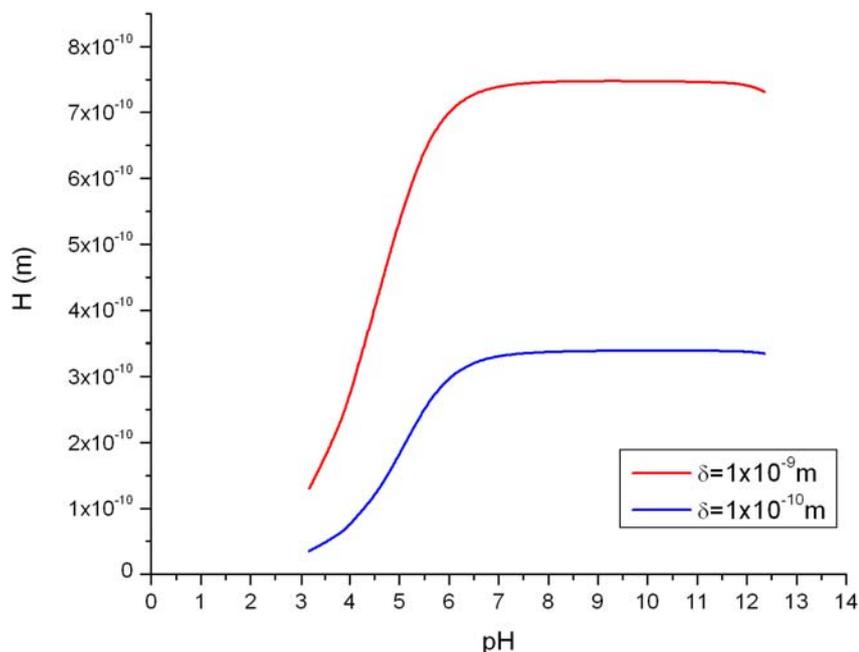


Figura 6.8: Distância média entre as placas - NaCl 0,1 M. Valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$, $A_s=900 \text{ m}^2/\text{g}$.

Analisando a equação (6-9), observamos que a diminuição drástica do δ origina um grande aumento na força elástica que por sua vez é transmitida à pressão de disjunção através da restrição dinâmica (6-10a). Em virtude da diminuição do δ , os valores de H que satisfazem o balanço mecânico são igualmente reduzidos. De posse dos valores do H e δ na figura 6.8 computamos o inchamento da resina em função do pH através da equação (6-10b). Nesta equação observamos que o valor do inchamento é linear com o valor do H e inversamente proporcional ao δ . Embora o valor de separação média entre as placas seja menor para o menor valor de δ , os resultados numéricos apresentados na figura 6.9 mostram que a diminuição da espessura das placas ocasiona um maior inchamento teórico.

Do ponto de vista físico, δ descreve a espessura das cadeias poliméricas que conformam a estrutura sólida da resina. Sendo um parâmetro estrutural, a diminuição drástica dele pode ser interpretada como um refinamento das cadeias poliméricas da resina, tornando o sistema muito mais flexível e conseqüentemente mais sensível ao inchamento.

Nas figuras A.10 e A.12 do Apêndice A.5 apresentamos os resultados de inchamento em função do pH para as salinidades de NaCl 1 M e 0,01 M considerando os dois valores de espessura das placas. As curvas mostram um resultado análogo ao observado na figura 6.9.

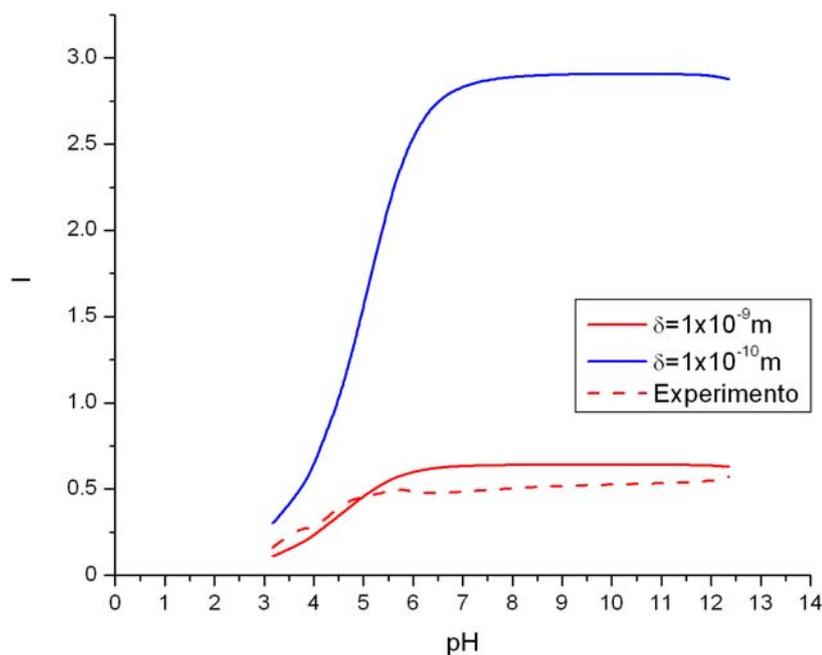


Figura 6.9: Efeito do valor da espessura da placa no Inchaço - NaCl 0,1 M. Valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$, $A_s=900\text{ m}^2/\text{g}$.

6.2.5 Análise dos regimes de inchaço

Nas seções anteriores analisamos a sensibilidade do modelo com respeito aos parâmetros $\{K_1, K_2, E_s, A_s, \delta\}$. Os resultados de inchaço teórico apresentados mostraram o aumento gradual do inchaço da resina até um valor de pH onde após a inflexão da curva o valor do inchaço I permanece constante.

Para explicar tal comportamento, partimos dos resultados de inchaço obtidos na figura 6.3 e construímos as curvas de densidade de carga superficial σ^0 e concentração do *bulk* C_b em função do pH para diferentes salinidades. Tais resultados são apresentados nas figuras 6.10, 6.11 e 6.12 para cada valor fixo de concentração do sal.

Nas figuras 6.10, 6.11 e 6.12 notamos comportamentos similares para a variação de carga elétrica superficial e força iônica em função do pH da solução eletrolítica. Em todas as curvas é possível observar claramente a existência de dois regimes. Para explicar tal fenômeno, realizamos a análise dos resultados obtidos para a concentração de NaCl 1 M. Analisando a figura 6.10, notamos um primeiro regime na faixa de $\text{pH} \approx 2,5$ a $\text{pH} \approx 7$, onde a carga domina aumentando consideravelmente sua eletronegatividade enquanto que o valor de C_b permanece praticamente constante. Nessa primeira faixa de pH acontece a maior parte do processo de desprotonação da resina observando-se conseqüentemente um considerável aumento da densidade de carga superficial.

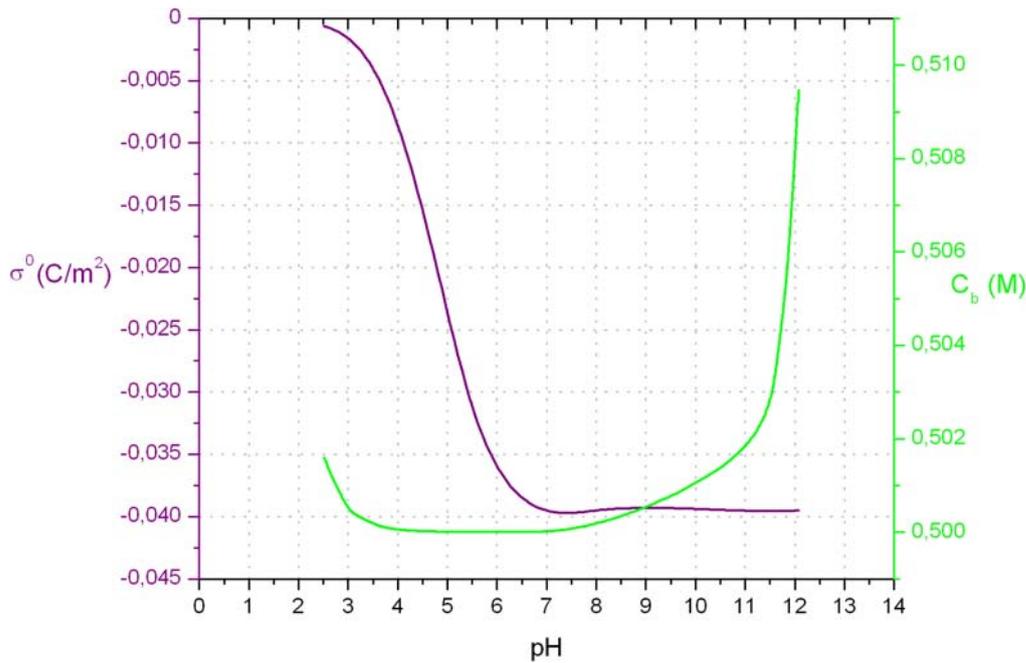


Figura 6.10: Variação da densidade de carga superficial (σ^0) e da concentração do *bulk* (C_b) em função do pH - NaCl 1 M. Modelo de PB, Valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$, $A_s=900\text{ m}^2/\text{g}$, $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$.

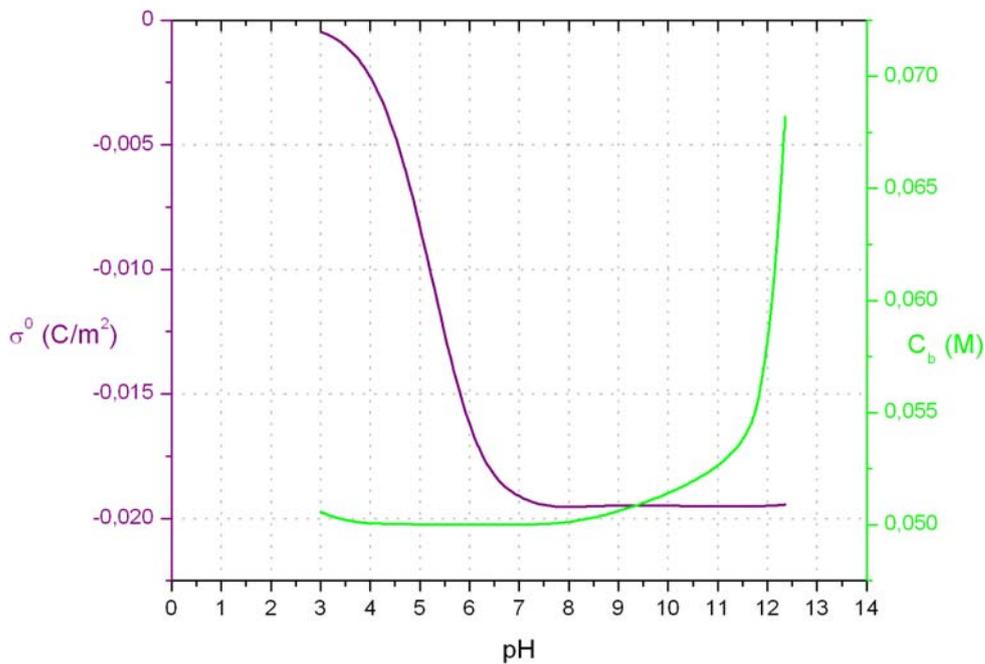


Figura 6.11: Variação da densidade de carga superficial (σ^0) e da concentração do *bulk* (C_b) em função do pH - NaCl 0,1 M. Modelo de PB, Valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$, $A_s=900\text{ m}^2/\text{g}$, $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$.

Por sua vez, os íons sódio inicialmente presentes na solução *bulk* difundem em direção à superfície da resina para neutralizar tal carga elétrica. Como o processo de troca iônica é estequiométrico, os prótons ligados ao grupo funcional da resina são neutralizados pelo grupo OH^- da base formando a

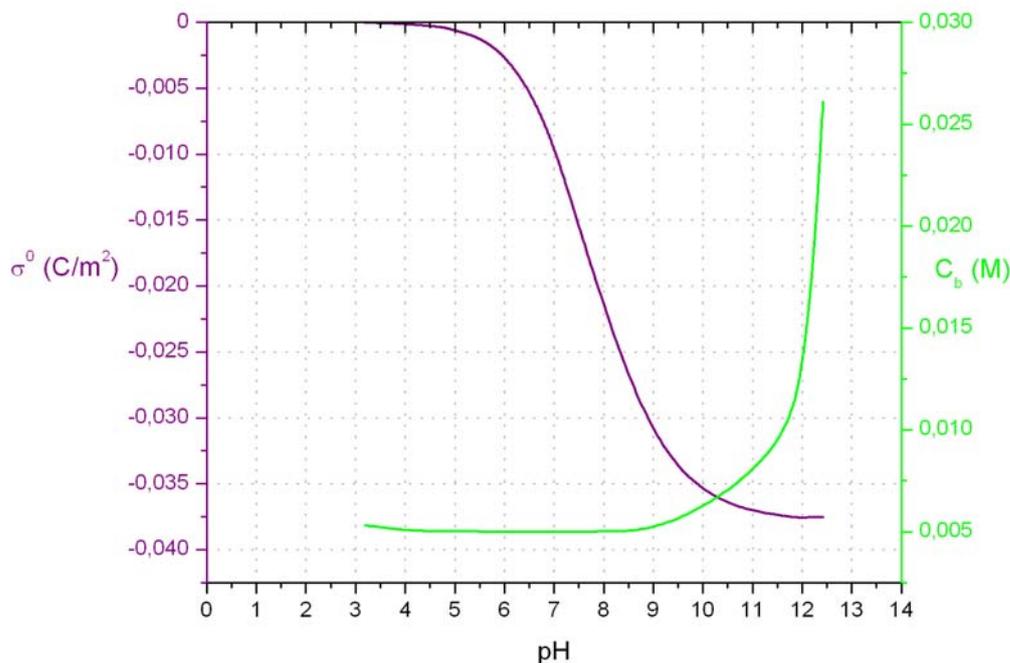


Figura 6.12: Variação da densidade de carga superficial (σ^0) e da concentração do *bulk* (C_b) em função do pH - NaCl 0,01 M. Modelo de PB, Valores de K_1 e K_2 obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$, $A_s=900\text{ m}^2/\text{g}$, $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$.

molécula da água (equação 3-3) que difunde em sentido inverso para ocupar seu lugar na solução *bulk*. De maneira que embora aumente as concentrações iônicas com incremento do pH durante a titulação, tal consumo dos íons Na^+ e H^+ faz com que as concentrações do *bulk* permaneça constante. A análise anterior é confirmada pelos resultados de inchamento para NaCl 1 M (figura 6.3) onde observamos que os maiores inchamentos relativos acontecem justamente na faixa de $2,5 \leq \text{pH} \leq 7$ onde é dominante a densidade superficial de carga.

Em $\text{pH} \approx 7$ ocorre a transição de regime. A partir desse valor de pH a carga elétrica adota a um valor constante e inicia-se o aumento da força iônica com o aumento do pH. Analisando a figura 6.3 notamos que para a curva com NaCl 1 M, a partir de $\text{pH} \approx 7$ o inchamento teórico não muda devido à drástica diminuição dos fenômenos de desprotonação e de sorção de íons sódio na superfície da resina.

Para valores de $\text{pH} > 7$ o regime é completamente governado pela força iônica observando-se um considerável aumento do C_b em quanto que o valor da carga não muda. Nesse ponto, praticamente a resina está completamente convertida à forma sódica e por tanto sua densidade de carga superficial permanece constante. Tal fenômeno é explicado devido a que a partir de $\text{pH} \approx 7$ todos os íons hidrogênio disponíveis para troca iônica foram esgotados na superfície da resina. A ausência de troca iônica é traduzida no aumento dos

íons sódio na solução *bulk* e por tanto o aumento exponencial do C_b . Na figura 6.3 observamos que após $\text{pH}=7$ o inchamento da resina permanece constante para a curva de NaCl 1 M. Justificamos este efeito devido a que após este valor de pH os sítios disponíveis para troca iônica são neutralizados e por tanto as interações eletrostáticas na dupla camada elétrica permanecem constantes. Tal fenômeno é observado na faixa de pH onde a concentração do *bulk* domina.

Partindo de tais resultados, podemos dividir o processo de inchamento do polímero em dois regimes, um deles dominado pela carga incorporando as interações eletroquímicas na escala de poro e o outro dominado pela força iônica da solução externa à partícula (*bulk*).

Tipicamente a teoria clássica da dupla camada elétrica prevê a diminuição do inchamento em trocadores iônicos devido ao aumento da força iônica da solução *bulk*. Tal comportamento não foi observado nos resultados experimentais e teóricos aqui apresentados, tendo em vista que na região de crescimento da força iônica o inchamento permanece constante. Esta constatação pode ser justificada devido à competição existente entre a variação da carga elétrica superficial e a força iônica do *bulk*.

Ao contrário do resultado clássico da teoria da dupla camada elétrica os resultados do modelo mostraram a existência de um segundo regime de inchamento dominado pela densidade de carga elétrica superficial. Tal resultado permite elucidar no estudo da dinâmica do inchamento a influência das interações eletroquímicas que acontecem na escala de poro, contribuindo assim para um melhor entendimento do fenômeno de inchamento neste tipo de material.