



**Ranena Verónica Ponce Flores**

**Modelagem em Duas Escalas do Acoplamento  
de Fenômenos Eletro-Químico-Mecânicos em  
Polímeros Expansivos Sensíveis a pH e  
Salinidade**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador : Arthur Martins Barbosa Braga  
Co-Orientador: Márcio Arab Murad  
Co-Orientador: Sidarta Araújo de Lima

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2008



**Ranena Verónica Ponce Flores**

**Modelagem em Duas Escalas do Acoplamento  
de Fenômenos Eletro-Químico-Mecânicos em  
Polímeros Expansivos Sensíveis a pH e  
Salinidade**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica. Aprovada pela Comissão examinadora abaixo assinada.

**Prof. Arthur Martins Barbosa Braga**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica — PUC-Rio

**Prof. Márcio Arab Murad**

Co-Orientador

Coordenação de Mecânica Computacional — LNCC

**Prof. Sidarta Araújo de Lima**

Co-Orientador

Departamento de Tecnologias e Linguagens — UFRRJ

**Prof. Lavinia Maria Sanabio Alves Borges**

Programa de Engenharia Mecânica - UFRJ

**Prof. Marcelo Amorim Savi**

Programa de Engenharia Mecânica - UFRJ

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**

Departamento de Engenharia Mecânica - PUC-Rio

**Prof. Norbert Fritz Miekeley**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. José Eugênio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 04 de Dezembro de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Ranena Verónica Ponce Flores**

Graduou-se em Engenharia Química na USB (Caracas, Venezuela) em 1999. Trabalhou em PDVSA-Intevep no departamento de Recuperação Melhorada de Petróleo, onde recebeu bolsa para cursar estudos de Especialização em Engenharia de Reservatórios na USB em 2002. Atualmente trabalha no Laboratório de Microhidrodinâmica e Escoamento em Meios Porosos na PUC-Rio como Coordenador de Projetos de Pesquisa na área de escoamento de emulsões em meios porosos.

#### Ficha Catalográfica

Ponce Flores, Ranena Verónica

Modelagem em Duas Escalas do Acoplamento de Fenômenos Eletro-Químico-Mecânicos em Polímeros Expansivos Sensíveis a pH e Salinidade / Ranena Verónica Ponce Flores; orientador: Arthur Martins Barbosa Braga; co-orientadores: Márcio Arab Murad, Sidarta Araújo de Lima. — 2008.

159 f.: il. ; 29,7 cm

1. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Polímeros Sensíveis ao pH. 3. Hidrogéis. 4. Acoplamento Electro-Químico-Mecânico em Polímeros. 5. Homogeneização. 6. Elementos Finitos. I. Braga Barbosa, Arthur Martins. II. Murad Arab, Márcio. III. Lima, Sidarta Araújo de. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. V. Título.

CDD: 621

Dedico este trabalho aos meus amados pais Gladys e Jesús,  
a eles esta e todas as minhas conquistas.

## Agradecimentos

A DEUS, por me conceder coragem, perseverança e sabedoria, para o feliz término do presente trabalho.

Às bênçãos da minha vida: meus pais Gladys e Jesús, e Felicle, e aos meus familiares e amigos que de longe me encorajaram em todo momento.

Aos meus orientadores, professores Arthur Braga, Márcio Murad e Sidarta Lima, pela paciência e imensurável apoio e dedicação na direção do presente trabalho; meu profundo agradecimento pelo privilégio de aprender de sua experiência e pela generosidade de compartilhar comigo parte do seu valioso conhecimento.

Ao Vladimir pela inestimável amizade e sempre acertados conselhos.

Ao meu chefe, professor Márcio Carvalho, pela paciência, compreensão e apoio em momentos difíceis e ao professor Hans pelo incentivo e amizade.

Aos membros da banca examinadora pela disposição para analisar o presente trabalho bem como pelas sugestões recebidas para enriquecê-lo.

Ao professor Norbert Miekeley (PUC-Rio) pelo incondicional apoio experimental, fundamental para a realização deste trabalho. Faço extensivo o meu agradecimento à professora Judith Felcman bem como ao Álvaro, Heloisa, Maurício, Pedro e Guelintong pela ajuda e simpatia.

Aos professores Marcos Lopes e Elizabeth Monteiro (IMA), ao professor Marco Cremona (PUC-Rio/INMETRO) e à professora Sonia Louro (PUC-Rio) pelas relevantes sugestões e apoio experimental.

Ao professor Silvio Soriano (CEFETQ), que de forma fraterna me cedeu seu tempo e paciência para repensar em química analítica aplicada a polímeros.

Aos meus colegas e amigos da PUC-Rio André, Fabio, Eduardo, Frank, Epifanio, Sully, Carla, Paula, Carolina, Oscar, Luciana, Roberth, Alex, Priscilla, Christiano e Angélica pelo incentivo e convívio durante todos estes anos. Aos meus colegas do LNCC Maicon e Marcos bem como às professoras Sandra Malta e Regina Almeida pelo apoio e gentileza em todo momento.

A todo o pessoal acadêmico, técnico e administrativo do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, bem como a todos os que não menciono, e que direta ou indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho.

À PUC-Rio, pela magnífica oportunidade de crescer academicamente, e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## Resumo

Ponce Flores, Ranena Verónica; Braga Barbosa, Arthur Martins; Murad Arab, Márcio; Lima, Sidarta Araújo de. **Modelagem em Duas Escalas do Acoplamento de Fenômenos Eletro-Químico-Mecânicos em Polímeros Expansivos Sensíveis a pH e Salinidade**. Rio de Janeiro, 2008. 159p. Tese de Doutorado — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nas últimas décadas, tem se desenvolvido um crescente interesse em polímeros de troca iônica capazes de responder a diversos estímulos externos, sendo utilizados nos mais variados campos da ciência como sensores, transdutores e atuadores. Este tipo de materiais em contato com soluções aquosas sofrem deformações decorrentes de mudanças de campos magnéticos, temperatura, pH, campos elétricos e/ou força iônica. Sendo o pH um dos parâmetros operacionais críticos no controle de diferentes processos químicos, os polímeros sensíveis a pH constituem uma alternativa promissora em diversas áreas de pesquisa, e de particular interesse neste trabalho; na área de monitoramento do pH aplicado à indústria do petróleo. O grande potencial e funcionabilidade deste tipo de polímeros tem despertado a necessidade de estudar e entender seu comportamento através de modelos matemáticos. O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo químico-eleto-mecânico para o estudo do inchamento de uma resina de troca iônica em equilíbrio com uma solução aquosa eletrolítica, como função das mudanças do pH e concentração salina da solução. Com o intuito de determinar parâmetros inerentes ao equilíbrio químico associados à densidade de carga elétrica superficial da resina, foram conduzidos ensaios de titulação potenciométrica bem como medidas de inchamento para três concentrações de NaCl. Objetivando investigar a microestrutura e composição do polímero foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIV). A modelagem matemática foi desenvolvida em duas escalas (micro-macro) adotando a técnica de homogeneização de estruturas periódicas. Para a modelagem do inchamento da resina foi assumida a hipótese de material linearmente elástico, incorporando os fenômenos eletro-osmóticos na escala local mediante a solução do problema de Poisson-Boltzmann e do balanço de momento linear no fluido. O sistema de equações não lineares postos na escala macroscópica foi discretizado através do Método de Elementos Finitos (Galerkin) e resolvido em forma acoplada mediante o método de Newton-Raphson. Os resultados teóricos mostram a existência de dois regimes de inchamento na resina: um regime dominado pela densidade de carga elétrica na superfície do sólido e um segundo regime onde o inchamento da resina é puramente governado pela força iônica da solução eletrolítica.

## Palavras-chave

Polímeros Sensíveis ao pH. Hidrogéis. Acoplamento Electro-Químico-Mecânico em Polímeros. Homogeneização. Elementos Finitos.

## Abstract

Ponce Flores, Ranena Verónica; Braga Barbosa, Arthur Martins; Murad Arab, Márcio; Lima, Sidarta Araújo de. **A Two-Scale Model for Coupled Electro-Chemo-Mechanical Phenomena in Expansive Polymers Sensitive to pH and Salinity**. Rio de Janeiro, 2008. 159p. PhD Thesis — Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In the last few decades, the interest in ion exchange polymers that are able to respond under several external stimuli has grown; these polymers are being used in the most diverse fields of science such as sensors, transducers and actuators. This type of material, when in contact with aqueous solutions, undergoes deformations caused by changes in magnetic fields, temperature, pH, electrical fields and/or ionic strength. Since the pH is a critical operating parameter in the control of different chemical processes, pH sensitive polymers have become a promising alternative in several areas of research and of particular interest in this work in the area of pH monitoring applied to the oil industry. The great potential and functionality of this type of polymers has increased the need to study and understand their behavior through mathematical models. The purpose of this study was to develop a chemo-electro-mechanical model to study the swelling of an ion exchange resin in equilibrium with an electrolyte solution, as a function of changes in pH and saline concentration of the solution. In order to determine parameters related to the chemical equilibrium associated with the surface electric charge density of resin, potentiometric titrations as well as measures of swelling for three NaCl concentrations were developed. Aiming to investigate the microstructure and composition of the polymer, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) tests were performed. The mathematical modeling was developed in two scales (micro-macro) adopting the homogenization technique of periodic structures. For modeling the swelling of the resin, the hypothesis of linear elastic material was assumed, incorporating the electroosmotic phenomena in the local scale through the solution to the Poisson-Boltzmann problem and the balance of linear momentum in the fluid. The system of nonlinear equations placed in the macroscopic scale was discretized through the Finite Element Method (Galerkin) and the coupled equations solved with the method of Newton-Raphson. The theoretical results show the presence of two swelling regimes in the resin: a regime controlled by the charge density on the surface of the solid and a secondary regime where the swelling of the resin is purely governed by the ionic strength of the electrolyte solution.

## Keywords

1. pH Sensitive Polymers. 2. Hydrogels. 3. Electro-Chemo-Mechanical Coupling in Polymers. 4. Homogenization. 5. Finite Elements.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
1.1	Generalidades sobre Materiais Inteligentes	15
1.2	Aplicações de resinas trocadoras de íons	16
1.3	Motivação	16
1.4	Objetivo	17
1.5	Exposição e abordagem do problema	18
1.6	Estado da Arte	19
1.7	Escopo e Roteiro da Tese	20
<b>2</b>	<b>Eletroquímica na Nanoescala</b>	<b>21</b>
2.1	Trocadores iônicos	21
2.2	Resinas de troca iônica	26
2.2.1	Características de resinas catiônicas	30
2.2.2	Métodos de estudo	33
2.2.3	Teoria sobre o inchamento e mecanismo de troca	37
2.3	Equilíbrio químico	40
2.3.1	Descrição da carga elétrica	42
<b>3</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>45</b>
3.1	Titulação potenciométrica	46
3.1.1	Titulação da resina	48
3.1.2	Determinação da capacidade de troca catiônica da resina	53
3.2	Determinação das constantes de equilíbrio químico	56
3.3	Investigação da composição da resina mediante espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIV)	62
3.4	Microestrutura da resina	66
3.5	Medida do inchamento	68
<b>4</b>	<b>Modelagem em Duas Escalas</b>	<b>72</b>
4.1	Dupla Camada Elétrica	73
4.1.1	Teoria de Gouy-Chapman	75
4.2	Modelo microscópico	78
4.2.1	Eletrostática	79
4.2.2	Problema de Equilíbrio no Fluido:	80
4.2.3	Deformação do sólido	81
4.2.4	Balanço de Massa no sólido	81
4.2.5	Condições de contorno	82
4.2.6	Resumo da modelagem microscópica	84
4.3	Homogeneização	85
4.3.1	Teoria de Homogeneização	86
4.3.2	Homogeneização do modelo	88
4.3.2.1	Adimensionalização	89
4.3.2.2	Normalização	91
4.3.2.3	Expansão Assintótica	93

4.3.2.4	Problemas de Fechamento	98
4.3.2.5	Equações macroscópicas	99
4.3.2.6	Resumo do modelo em duas escalas	100
4.3.2.7	Particularização do modelo para placas planas paralelas	103
4.3.2.8	Resumo do Modelo de duas escalas unidimensional	108
<b>5</b>	<b>Discretização do Modelo</b>	<b>110</b>
5.1	Formulação Variacional	110
5.2	Método de Newton-Raphson	112
5.2.1	Aproximação por Elementos finitos: Método de Galerkin	113
5.2.2	Formulação Matricial	114
5.2.2.1	Particularização para o caso unidimensional	116
<b>6</b>	<b>Modelagem Computacional</b>	<b>118</b>
6.1	Metodologia aplicada e limitações	118
6.2	Simulações Numéricas	124
6.2.1	Efeito das constantes de equilíbrio	126
6.2.2	Efeito do módulo de Young	128
6.2.3	Efeito da área superficial específica	129
6.2.4	Efeito da espessura das placas	130
6.2.5	Análise dos regimes de inchamento	132
<b>7</b>	<b>Conclusões e Recomendações</b>	<b>136</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>138</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice</b>	<b>153</b>
A.1	Efeito de $K_1$	153
A.2	Efeito de $K_2$	154
A.3	Efeito de $E_s$	155
A.4	Efeito de $A_s$	156
A.5	Efeito de $\delta$	157

## Lista de figuras

2.1	Esquema ilustrativo de um trocador catiônico orgânico que intercambia íons $H^+$ por $Na^+$ em uma solução aquosa.	22
2.2	Estrutura de dois tipos de trocadores naturais: (a) Caulinita, (b) Carvão.	23
2.3	Estrutura esquemática de um polímero entrecruzado. Conformações em estado seco e inchado.	26
2.4	Grupos funcionais típicos em resinas de troca catiônica e aniônica.	28
2.5	Resinas em forma de pérolas. Resina catiônica (parte superior) e aniônica (parte inferior).	29
2.6	Representação esquemática do processo de polimerização do poli(ácido acrílico) (PAA) em presença do divinilbenzeno (DVB).	29
2.7	Curvas de titulação de três diferentes resinas de troca catiônica: A, Resina sulfônica fortemente ácida em 1M de KCl, grupo funcional $SO_3H$ (Amberlite IR-120). B, Resina fosfônica em 1M de NaCl, grupo funcional $PO_3H_2$ . C, Resina carboxílica em 1M de KCl, grupo funcional $COOH$ (Amberlite IRC-50).	35
2.8	Curvas esquemáticas de titulação para as soluções $NaOH-NaNO_3$ (A) com e (B) sem resina de troca iônica (IRC-84).	36
2.9	Processo de inchamento da resina de troca iônica.	38
3.1	Eletrodo combinado de vidro.	47
3.2	Partículas da resina trocadora de íons fracamente ácida C104E, e estrutura química.	48
3.3	(a) Titulador automático do Departamento de Química da PUC-Rio. (b) Titulação em batelada ou <i>batch</i> . (c) Medida do pH.	50
3.4	Curvas de titulação em batelada da resina para as três concentrações de sal.	51
3.5	Curvas de titulação com e sem resina para as três concentrações de sal: (a) $NaCl$ 1 M, (b) $NaCl$ 0,1 M, (c) $NaCl$ 0,01 M.	55
3.6	Miliequivalentes de hidrogênio liberados nas curvas de titulação da resina para as três concentrações de sal.	56
3.7	Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, $NaCl$ 0,01 M - Sistema sem considerar a formação da espécie $RCOONa$ .	59
3.8	Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, $NaCl$ 0,01 M - Sistema considerando as espécies $RCOOH$ e $RCOONa$ .	60
3.9	Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, $NaCl$ 0,1 M - Sistema considerando as espécies $RCOOH$ e $RCOONa$ .	61
3.10	Validação dos dados de pH calculados pelo HYPERQUAD, $NaCl$ 1 M - Sistema considerando as espécies $RCOOH$ e $RCOONa$ .	61
3.11	Espectro de infravermelho da resina Purolite C104E.	65
3.12	Equipamento de microscopia eletrônica de varredura utilizado.	67
3.13	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da resina: (a) superfície e (b) seção transversal.	67
3.14	Processo de medida do inchamento da resina. (a-c) Centrifugação. (d) Secagem a vácuo.	70

3.15	Valores experimentais do inchamento mássico da resina para cada curva de titulação.	70
4.1	Representação da dupla camada elétrica segundo Stern. (a) Distribuição iônica na solução e na superfície em forma de camadas, sendo esta última representada com grupos carregados carboxila. (b) Comportamento do potencial elétrico, $\Psi$ e (c) distribuição de carga com a distância desde a superfície.	74
4.2	Representação dos domínios microscópicos do modelo.	78
4.3	Sequência dos domínios estruturais de um meio poroso espacialmente periódico tendendo ao limite homogeneizado ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ).	87
4.4	Representação do domínio $\varepsilon$ -periódico $\Omega^\varepsilon$ constituído pela repetição da célula elementar de domínio $Y^\varepsilon$ .	89
4.5	Modelo de Placas planas paralelas na escala: (a) macroscópica e (b) microscópica.	103
4.6	Microestrutura da célula periódica em forma de placas planas paralelas.	104
5.1	Discretização do domínio em $Ne$ elementos finitos lineares e funções de interpolação de suporte compacto.	116
6.1	Condições experimentais na determinação do inchamento (Inchamento livre).	119
6.2	Diagrama esquemático do algoritmo adotado para o cálculo do espaçamento meio entre as placas $H$ .	121
6.3	Curvas de inchamento para os valores de $K_1$ e $K_2$ obtidos por HYPERQUAD (Tabela 6.1). Experimento (linhas tracejadas) e Modelo de PB (linhas sólidas), $E_s=2,5\text{MPa}$ , $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$ , $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$ .	125
6.4	Efeito do valor de $K_1$ no Inchamento. NaCl 0,1 M, $E_s=2,5\text{MPa}$ , $K_2=5,1963\text{M}^{-1}$ , $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$ , $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$ .	126
6.5	Efeito do valor de $K_2$ no Inchamento. NaCl 0,1 M, $E_s=2,5\text{MPa}$ , $K_1=6,4669\times 10^{-6}\text{M}$ , $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$ , $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$ .	127
6.6	Efeito do valor do módulo de Young no Inchamento - NaCl 0,1 M. Valores de $K_1$ e $K_2$ obtidos por HYPERQUAD, $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$ , $A_s=1600\text{m}^2/\text{g}$ .	128
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, $E_s=3,2\text{MPa}$ , $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$ .	130
6.8	Distância média entre as placas - NaCl 0,1 M. Valores de $K_1$ e $K_2$ obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$ , $A_s=900\text{m}^2/\text{g}$ .	131
6.9	Efeito do valor da espessura da placa no Inchamento - NaCl 0,1 M. Valores de $K_1$ e $K_2$ obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$ , $A_s=900\text{m}^2/\text{g}$ .	132
6.10	Variação da densidade de carga superficial ( $\sigma^0$ ) e da concentração do <i>bulk</i> ( $C_b$ ) em função do pH - NaCl 1 M. Modelo de PB, Valores de $K_1$ e $K_2$ obtidos por HYPERQUAD, $E_s=3,2\text{MPa}$ , $A_s=900\text{m}^2/\text{g}$ , $\delta=1\times 10^{-9}\text{m}$ .	133

- 6.11 Variação da densidade de carga superficial ( $\sigma^0$ ) 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,  $E_s=3,2$ MPa,  $A_s=900$  m<sup>2</sup>/g,  $\delta=1\times 10^{-9}$ m. 133
- 6.12 Variação da densidade de carga superficial ( $\sigma^0$ ) 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,  $E_s=3,2$ MPa,  $A_s=900$  m<sup>2</sup>/g,  $\delta=1\times 10^{-9}$ m. 134
- A.1 Efeito do valor de  $K_1$  no Inchamento. NaCl 1 M,  $E_s=2,5$  MPa,  $K_2=0,8482$  M<sup>-1</sup>,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m,  $A_s=1600$  m<sup>2</sup>/g. 153
- A.2 Efeito do valor de  $K_1$  no Inchamento. NaCl 0,01 M,  $E_s=2,5$  MPa,  $K_2=0,6987$  M<sup>-1</sup>,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m,  $A_s=1600$  m<sup>2</sup>/g. 154
- A.3 Efeito do valor de  $K_2$  no Inchamento. NaCl 1 M,  $E_s=2,5$  MPa,  $K_1=6,739\times 10^{-7}$  M,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m,  $A_s=1600$  m<sup>2</sup>/g. 154
- A.4 Efeito do valor de  $K_2$  no Inchamento. NaCl 0,01 M,  $E_s=2,5$  MPa,  $K_1=9,8084\times 10^{-6}$  M,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m,  $A_s=1600$  m<sup>2</sup>/g. 155
- A.5 Efeito do valor do módulo de Young no Inchamento - NaCl 1 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m,  $A_s=1600$  m<sup>2</sup>/g. 155
- A.6 Efeito do valor do módulo de Young no Inchamento - NaCl 0,01 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m,  $A_s=1600$  m<sup>2</sup>/g. 156
- A.7 Efeito do valor da área superficial no Inchamento - NaCl 1 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $E_s=3,2$  MPa,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m. 156
- A.8 Efeito do valor da área superficial no Inchamento - NaCl 0,01 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $E_s=3,2$  MPa,  $\delta=1\times 10^{-9}$  m. 157
- A.9 Efeito do valor da espessura da placa no *H* - NaCl 1 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $E_s=3,2$  MPa,  $A_s=900$  m<sup>2</sup>/g. 157
- A.10 Efeito do valor da espessura da placa no Inchamento - NaCl 1 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $E_s=3,2$  MPa,  $A_s=900$  m<sup>2</sup>/g. 158
- A.11 Efeito do valor da espessura da placa no *H* - NaCl 0,01 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $E_s=3,2$  MPa,  $A_s=900$  m<sup>2</sup>/g. 158
- A.12 Efeito do valor da espessura da placa no Inchamento - NaCl 0,01 M. Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos por HYPERQUAD,  $E_s=3,2$  MPa,  $A_s=900$  m<sup>2</sup>/g. 159

## Lista de tabelas

2.1	Características de alguns tipos de resinas comerciais disponíveis no mercado.	30
3.1	Concentrações das soluções empregadas nas titulações em batelada da resina.	49
3.2	Valores de capacidade de troca catiônica ( <i>CTC</i> ) da resina correspondentes a cada titulação em batelada.	56
3.3	Constantes de formação e de equilíbrio obtidas mediante HYPERQUAD para as três titulações	62
3.4	Constantes de equilíbrio reportadas para polímeros e resinas de troca iônica carboxílicas	63
6.1	Constantes de equilíbrio obtidas mediante HYPERQUAD.	124

*Que tus ojos se convenzan de la suerte que  
tuvimos de tener madera fina.. no se parte..  
se hace fuerte con el tiempo.. Vida de madera  
fina, no se pierde en la tormenta, si la tumban  
se levanta.. hechos con sudor y tierra, alma y  
corazón despiertos, Somos de madera fina..*

**Giordano Di Marzo, Finales de Siglo.**