

1 Introdução

1.1 Generalidades sobre Materiais Inteligentes

Os materiais inteligentes são materiais capazes de responder a estímulos externos, adaptando-se às solicitações externas. Desta maneira, podem “sentir” e em consequência “atuar”, integrando no mesmo material aspectos funcionais e estruturais. A melhor analogia de materiais inteligentes com funções de auto-diagnóstico e auto-reparação são os seres vivos.

Os polímeros são parte essencial da vida do homem, desde os ácidos nucléicos e as proteínas, constituintes fundamentais de qualquer sistema biológico, aos polímeros classicamente empregados para facilitar hoje o nosso dia a dia como o teflon, PVC, poliuretano, polietileno, polipropileno, policarbonato, fibras de poliéster, lycra, nylon, etc. Entre os materiais inteligentes multi-propósitos de grande interesse científico encontram-se aqueles capazes de mudar seu volume devido a um estímulo externo, tais como, os hidrogéis, argilas, resinas trocadoras de íons, entre outros. Embora sejam materiais heterogêneos (orgânicos e inorgânicos), todos eles, como trocadores de íons, possuem uma característica em comum: apresentam uma estrutura com excesso de carga elétrica que pode ser balanceada por contra-íons (íons com carga oposta à da estrutura ionizada) [1].

No desenvolvimento de novas tecnologias que necessitem aplicações específicas e confiáveis de materiais com propriedades de troca de iônica, surge a necessidade de estudos teóricos e experimentais para a compreensão dos fenômenos responsáveis pela dinâmica de deformação deste tipo de material.

No trabalho aqui apresentado, o trocador de íons escolhido para a realização deste estudo foi uma resina carboxílica. Estas resinas são comercializadas e amplamente utilizadas em diversas aplicações. A característica de serem materiais produzidos industrialmente em forma padronizada assegura constância nas suas propriedades, facilitando seu estudo e garantindo confiabilidade nos resultados.

1.2

Aplicações de resinas trocadoras de íons

As resinas de troca iônica são polímeros que ao serem imersos em uma solução eletrolítica aquosa são capazes de trocar íons ligados à sua estrutura polimérica com íons presentes na solução.

Existe uma ampla variedade de aplicações industriais laboratoriais destas resinas. A aplicação mais comum é seu uso na transformação de soluções iônicas, por exemplo, no amolecimento da água e no processamento de bebidas. Em análise quantitativa são utilizadas na separação e determinação de espécies em misturas de eletrólitos (cromatografia de troca iônica) e na concentração de soluções diluídas mediante a eluição¹ de íons absorvidos na resina, análise muito empregado nas áreas farmacêutica e médica para diálises e purificação de antibióticos, hormônios, toxinas, vírus, etc. Entre as aplicações industriais pode-se mencionar seu uso na remoção de impurezas iônicas de sistemas coloidais, solventes e soluções, por exemplo na dessalinização da água, no refinamento do açúcar e na purificação de glicerina (deionização). Na indústria nuclear e metalúrgica é empregada na remoção e reaproveitamento de resíduos ou contaminantes, metais nobres e pesados (membranas permeoseletivas) e na agricultura como fonte de nutrientes [2, 3].

A longa vida útil e manutenção barata deste tipo de materiais têm resultado na sua adaptação para muitas outras aplicações. Por sua grande estabilidade química e física, as resinas trocadoras de íons têm sido aproveitadas na área médica como agentes terapêuticos para o controle da acidez estomacal, hipertensão e obesidade [3–7]. Recentemente têm sido utilizadas em dosagem regulada de drogas [6, 8–12] e inclusive como sensores de pH [13–16].

1.3

Motivação

A corrosão é um fenômeno eletroquímico que acontece de forma espontânea na maioria dos metais e ligas metálicas como produto da interação do metal com o ambiente, mediante o fluxo de corrente elétrica e troca de íons. Este tema é de permanente interesse industrial e importância tecnológica pois quando não é prevenido nem controlado, constitui a principal causa de danos na integridade estrutural de equipamentos e instalações, causando perdas econômicas diretas (custos para reposição dos equipamentos ou estruturas afetadas) e indiretas (perdas de produtos, perdas por contaminação de produtos, interrupção de operações e perdas por redução na eficiência de processos),

¹Método de separação de espécies químicas através de lavagem sequencial com uma fase móvel adequada (solventes, ácidos complexantes, etc).

contaminação ambiental, e risco vidas humanas. Devido aos altos custos e perdas causados por este fenômeno, muitos recursos tem sido destinados para o desenvolvimento de tecnologias que permitam sua prevenção e controle por monitoramento. Diversas técnicas têm sido empregadas para este propósito, em particular no monitoramento do pH do meio.

No Laboratório de Sensores a Fibra óptica (LSFO) do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, um dos projetos em parceria com a Petrobrás que tem sido abordado é o desenvolvimento de um sensor a fibra óptica utilizando redes de Bragg para monitoramento do pH em soluções aquosas, tendo em vista sua aplicação na avaliação indireta da taxa de corrosão em poços de petróleo. Para isto, foram desenvolvidos estudos para o preparo e obtenção de um hidrogel² sensível ao pH. O princípio de operação do sensor consiste no acoplamento de uma fibra óptica contendo uma rede de Bragg a um polímero que apresenta grandes deformações como resposta a alterações do pH do meio. Esta variação de volume produz a deformação da rede, gerando assim alterações no seu comprimento de onda relacionadas com mudanças no pH do meio. Embora o material empregado no sensor seja diferente do aqui estudado, ambos são trocadores de íons e apresentam o mesmo grupo funcional sensível ao pH (grupo carboxila). Desta forma torna-se primordial seu estudo e modelagem como parte do desenvolvimento do sensor.

1.4 Objetivo

Para uma efetiva funcionalidade do sensor é fundamental um estudo detalhado do polímero a ser usado para monitoramento. Por se tratar de um polímero trocador de íons, foi realizado o presente estudo sobre uma resina comercial trocadora de íons com características similares (resina carboxílica Purolite C104). O presente trabalho de tese responde à necessidade de desenvolver um modelo de compreensão do fenômeno de inchamento neste tipo de materiais poliméricos, decorrente de mudanças na salinidade e acidez do meio. O modelo visa esclarecer a dinâmica do inchamento do polímero em equilíbrio com uma solução eletrolítica como função dos fenômenos químico-eletro-mecânico que acontecem na escala de poro.

²Polímero insolúvel na água capaz de reter uma grande quantidade da mesma em sua estrutura.

1.5

Exposição e abordagem do problema

A característica principal dos trocadores iônicos poliméricos é que possuem em sua estrutura grupos fixos carregados que são neutralizados por íons disponíveis para troca. Em contato com uma solução aquosa eletrolítica, a ionização do grupo carregado gera um excesso de carga elétrica que por sua vez é compensado pelos íons de sinal oposto presentes na solução. Várias pesquisas demonstram que tais fenômenos eletroquímicos na escala de poro são os principais responsáveis pelo inchamento deste tipo de materiais [17–19].

Devido a que o inchamento é fortemente dependente dos fenômenos que acontecem no meio poroso da resina, propomos modelar o problema em duas escalas, a escala microscópica cujo tamanho característico é da ordem do espaço poroso do polímero $\mathcal{O}(10^{-9}m)$ e uma escala macroscópica com tamanho característico na ordem de grandeza de uma partícula de resina $\mathcal{O}(10^{-4}m)$. Para tanto na dedução do modelo macroscópico, assumimos a hipótese de periodicidade do meio e empregamos a técnica de homogeneização partindo dos problemas postulados nas escalas menores.

Para descrever as interações eletroquímicas na microescala entre as cadeias poliméricas carregadas da resina e os solutos iônicos da solução aquosa, partimos da hipótese de equilíbrio termodinâmico e fazemos uso da teoria da dupla camada elétrica. A teoria é classicamente usada em sistemas coloidais e trocadores iônicos para explicar a distribuição iônica e por tanto a intensidade dos potenciais elétricos gerados entorno de uma superfície carregada em contato com um meio eletrolítico. A superposição das duplas camadas elétricas na escala de poro gera a repulsão das superfícies carregadas e o conseqüente inchamento do material, para preservar a condição de eletroneutralidade local entre as fases sólido e fluido. Tal afastamento entre as superfícies carregadas é proporcional à intensidade do campo elétrico desenvolvido nas duplas camadas elétricas.

Em trocadores iônicos a distribuição do potencial elétrico no fluido e na superfície do sólido é fortemente afetada pelas reações de troca iônica bem como pela força iônica da solução eletrolítica.

Para a quantificação da distribuição do potencial elétrico no fluido e na interface sólido-fluido da resina adotamos a equação de Poisson-Boltzmann. No modelo incorporamos a influência do pH e salinidade da solução eletrolítica, no cômputo da densidade de carga elétrica superficial do sólido que é considerada na condição de contorno do problema de Poisson-Boltzmann como termo de fonte. Postulamos o inchamento macroscópico da resina em função das mudanças no arranjo espacial do espaço poroso do polímero decorrente

das interações químico-eleto-mecânicas. Para tanto, partindo das equações homogeneizadas descrevemos a dinâmica do inchamento como o resultado do balanço de forças entre a força de disjunção que incorpora os fenômenos eletro-osmóticos que impulsionam o inchamento do polímero e a força elástica restauradora nas cadeias poliméricas da resina descrita através do clássico problema de elasticidade linear. A simulação é complexa já que exige a solução da dupla não linearidade presente nas equações diferenciais e condições de contorno do problema que governa a eletroquímica da solução eletrolítica. Para a simulação numérica do modelo de inchamento postulamos a solução variacional do problema de Poisson-Boltzmann, discretizamos as equações através do método de elementos finitos (Galerkin), e solucionamos o sistema de equações lineares mediante o método de Newton-Raphson. Para validar o modelo de inchamento, realizamos medidas de inchamento experimentais bem como diversos ensaios empíricos para a caracterização da resina e a obtenção de parâmetros físico-químicos utilizados no modelo teórico.

1.6

Estado da Arte

Como resultado da pesquisa bibliográfica realizada, constatamos a existência de vários modelos para a descrição da dinâmica da deformação de materiais poliméricos.

Devido a os diversos campos de aplicação, observamos um grande interesse no desenvolvimento de modelos teóricos para o estudo do inchamento em géis. O trabalho clássico nesta área foi publicado por Flory em 1953 [20] que descreveu o equilíbrio de inchamento de polímeros em função de parâmetros termodinâmicos como energia livre de Gibbs e pressão interna. Posteriormente Tanaka e Fillmore [21] descreveram a cinética de inchamento de géis, através de relações entre o coeficiente de difusão, o tempo característico de inchamento e as dimensões do gel. Chiarelli e De Rosi [22] adaptaram o modelo de Tanaka a um modelo poroelástico eletromecânico onde o comportamento mecânico das fases sólida e fluida são computadas através de um modelo de mistura.

Grimshaw et al. [23] desenvolveram um modelo contínuo para descrever o inchamento de hidrogéis de ácido polimetacrílico (PMMA) em função do tempo considerando densidade de carga, força iônica, tensão/deformação e campo elétrico. Posteriormente De et al. [24, 25] e Li et al. [18] basearam-se no trabalho de Grimshaw para derivar um modelo cinético e de equilíbrio para prever o grau de inchamento de um hidrogel a um dado pH e força iônica, observando desvios dos resultados teóricos e experimentais associadas a interações eletrostáticas e à descrição do transporte convectivo dos íons.

No caso da modelagem de resinas de troca iônica, constatamos a existência de modelos baseados na teoria da camada dupla e no modelo de Donnan, mas direcionados ao estudo do equilíbrio químico de resinas em soluções iônicas multicomponentes [26], modelagem da difusão dos íons e cinética da troca iônica [27], assim como na descrição de modelos de retenção iônica de resinas em função da concentração do solvente [28, 29]. O trabalho aqui apresentado procura prever uma contribuição à modelagem multiescala do inchamento de trocadores iônicos, como consequência do pH e da concentração de sal em soluções aquosas eletrolíticas através do acoplamento dos fenômenos eletro-químicos-mecânicos.

1.7

Escopo e Roteiro da Tese

O conteúdo da tese aqui apresentada foi dividido nos seguintes capítulos:

Capítulo 2: Eletroquímica na Nanoescala.

Capítulo 3: Resultados Experimentais.

Capítulo 4: Modelagem em Duas Escalas.

Capítulo 5: Discretização do Modelo Macroscópico.

Capítulo 6: Simulações Numéricas.

Capítulo 7: Conclusões e Recomendações.