

4

Modelagem em Duas Escalas

Neste capítulo desenvolvemos a modelagem matemática dos fenômenos eletroquímicos governantes do inchamento da resina saturada por uma solução salina utilizando a técnica de homogeneização de estruturas periódicas. Diferentemente da modelagem macroscópica, onde assumimos o meio homogeneizado e parâmetros efetivos¹ descritos experimentalmente, na modelagem multiescala postulamos o modelo matemático na escala do poro (microscópica) e fazendo uso de uma expansão assintótica das variáveis de interesse deduzimos o sistema de equações diferenciais na escala macroscópica. No texto associamos a escala macroscópica à escala do tamanho das partículas de resina $\mathcal{O}(10^{-4}\text{m})$ de domínio homogeneizado onde as fases sólido e fluido coexistem e cujas propriedades médias incorporam os fenômenos na microescala. A escala microscópica refere-se à escala de poro $\mathcal{O}(10^{-9}\text{m})$ onde ocorrem fenômenos de natureza eletro-química entre as fases sólido-fluido. Inicialmente, introduzimos os conceitos básicos pertinentes à teoria da Dupla Camada Elétrica, tipicamente empregada na modelagem da distribuição dos íons na vizinhança da superfície carregada em trocadores de iônicos naturais. Apresentamos a equação de Poisson-Boltzmann que governa o potencial elétrico desenvolvido na camada difusa. Além disso, considerando o equilíbrio termodinâmico postulamos as equações microscópicas para a fase fluida e para a deformação da fase sólida acopladas através de condições de contorno postuladas na interface sólido-fluido. Assumindo a hipótese de periodicidade do domínio e separação de escalas na variável espacial, fazemos uso da técnica de homogeneização e deduzimos o modelo macroscópico com os respectivos problemas microscópicos associados aos parâmetros efetivos. Finalmente, partindo das equações homogeneizadas, reescrevemos o modelo para o caso unidimensional assumindo a microestrutura da célula periódica em forma de placas planas paralelas.

¹Propriedades constitutivas de um material heterogêneo em uma escala maior do que o tamanho dos elementos microestruturais. Depende fortemente das propriedades locais do material e da distribuição espacial das fases.

4.1

Dupla Camada Elétrica

Quando uma partícula carregada é imersa em uma solução eletrolítica², o excesso de carga elétrica superficial da partícula repele os íons do mesmo sinal (co-íons) e atrai os íons de sinal oposto (contra-íons). Atingido o equilíbrio termodinâmico, o princípio de eletroneutralidade na interface sólido-líquido é preservado, e o excesso de carga superficial é contrabalançado por uma distribuição espacial dos contra-íons na vizinhança da superfície carregada. Esta distribuição é idealizada em forma de duas camadas comumente denominada de *Dupla Camada Elétrica* (ver Figura 4.1) [82].

Diversas teorias têm sido propostas para descrever quantitativamente a distribuição dos íons adjacentes a superfícies eletricamente carregadas. Otto Stern em 1923 propôs uma teoria na qual a Camada Dupla Elétrica é composta por duas regiões. A primeira região mais próxima à superfície, cuja espessura é da ordem do raio iônico, é denominada camada compacta ou *Camada de Stern*, onde os íons são adsorvidos na superfície do sólido. Na segunda região denominada *Camada Difusa*, os íons se movimentam em torno da superfície do sólido na forma solvatada [80].

O potencial elétrico na superfície sólida (Ψ_s) não pode ser calculado por medidas diretas, mas pode ser determinado através do modelo da dupla camada elétrica considerando valores experimentais de densidade de carga superficial na interface entre as camadas de Stern e difusa. O potencial eletrostático nessa interface é denominado potencial zeta (ζ) ou potencial eletrocinético. Experimentos mostram que o potencial zeta determinado através de medidas de mobilidade eletroforética³ é sensivelmente diferente do potencial superficial calculado pela teoria da camada dupla em soluções concentradas [82]. Neste trabalho consideramos a hipótese de solução diluída⁴, neste contexto a espessura da camada de Stern torna-se desprezível em relação à camada difusa e portanto a teoria de Stern é reduzida à clássica teoria de Gouy-Chapman [124].

²Solução que contém íons livres derivados da dissociação ou ionização de uma substância (eletrólito) capaz de conduzir corrente elétrica.

³Relação entre a velocidade de migração de partículas eletricamente carregadas em uma suspensão e a magnitude do campo elétrico aplicado.

⁴Solução insaturada na qual a quantidades de solutos dissolvidos são muito pequenas em relação à quantidade de solvente.

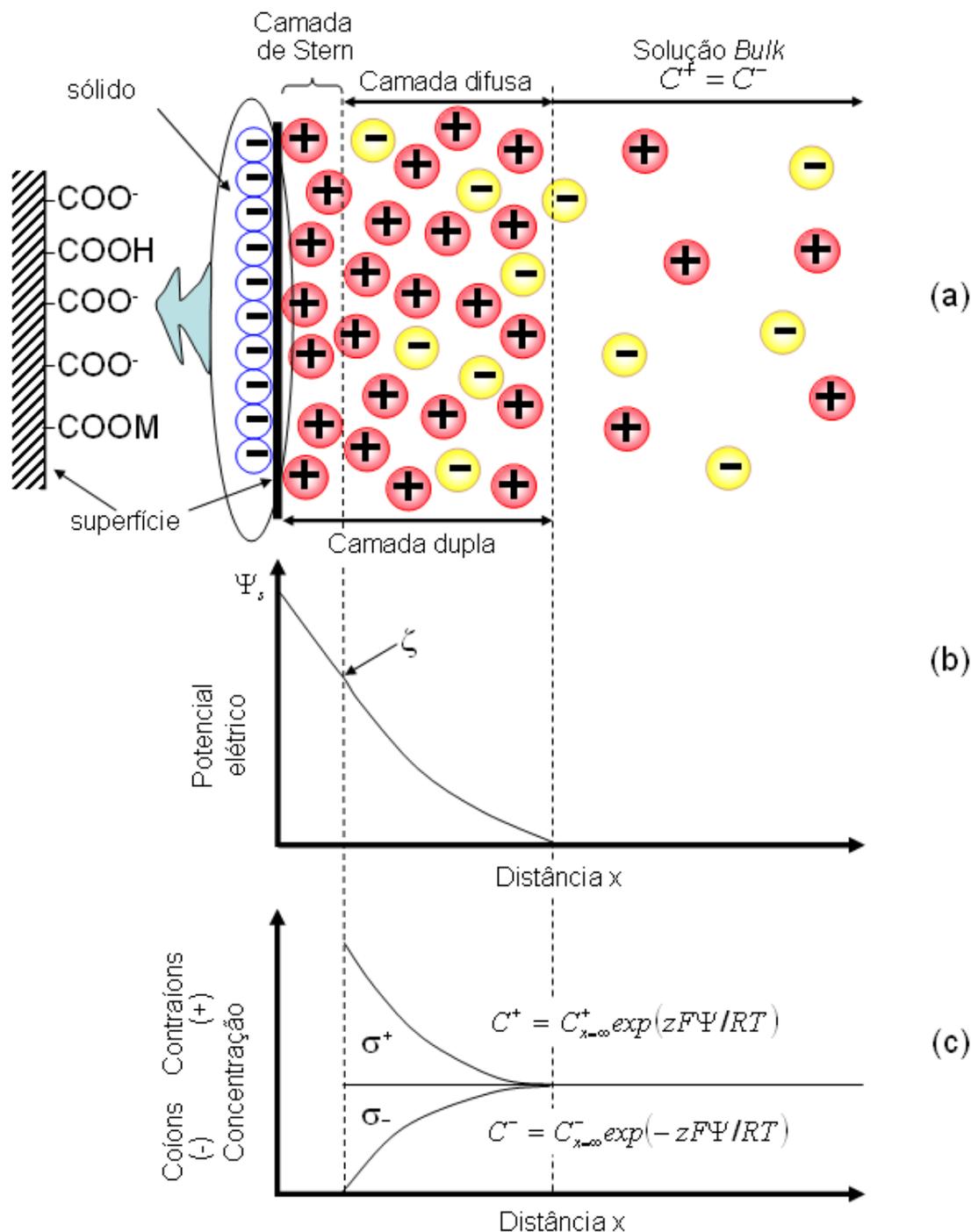


Figura 4.1: Representação da dupla camada elétrica segundo Stern. (a) Distribuição iônica na solução e na superfície em forma de camadas, sendo esta última representada com grupos carregados carboxila. (b) Comportamento do potencial elétrico, Ψ e (c) distribuição de carga com a distância desde a superfície.

4.1.1

Teoria de Gouy-Chapman

A teoria de Gouy-Chapman é amplamente utilizada na modelagem das interações eletroquímicas de trocadores iônicos naturais e macromoléculas carregadas eletricamente na presença de uma solução eletrolítica [125–130]. A teoria retrata a dupla camada como uma nuvem de íons que se movimenta em torno da partícula sólida e objetiva quantificar a distribuição local do potencial elétrico e da densidade de carga elétrica na camada dupla formada na vizinhança de partículas carregadas [124]. Este modelo considera a espessura da camada de Stern desprezível assumindo as espécies iônicas como cargas pontuais que interagem por meio de forças eletrostáticas. Desta maneira o potencial elétrico na superfície da partícula é aproximado diretamente pelo potencial zeta com a camada dupla unicamente composta pela camada difusa. A teoria de Gouy-Chapman da dupla camada difusa descreve de forma precisa a distribuição do potencial elétrico em soluções com eletrólitos monovalentes em concentrações diluídas de até 0,1 mol/l [124, 131]. A seguir aplicamos a teoria de Gouy-Chapman para a formulação geral das equações governantes dos fenômenos eletroquímicos no nosso modelo na escala microscópica.

Para quantificar a distribuição local do potencial elétrico e da densidade de carga elétrica na vizinhança da partícula sólida consideramos a hipótese das soluções diluídas. Desta forma, para cada espécie iônica i , o potencial eletroquímico μ_i é dado por [132, 133]:

$$\mu_i = \bar{\mu}_i(p, T) + z_i F \Psi + RT \ln(C_i) \quad (i = 1 \dots n) \quad (4-1)$$

onde $\bar{\mu}_i$ é o potencial químico de referência do íon (Joule/mol) dependente da pressão p (Pa) e da temperatura absoluta T (K), z_i a valência do íon, $F=96485\text{C/mol}$ a constante de Faraday, Ψ o potencial elétrico (Volts), $R=8,314\text{J/molK}$ a constante universal dos gases ideais e C_i a concentração volumétrica do íon na camada dupla em mol/m^3 . Desprezando os efeitos da variação de pressão sobre o potencial químico de referência e em condições de temperatura constante, o potencial químico de referência $\bar{\mu}_i$ é assumido constante.

Para a obtenção das concentrações dos íons nos microporos a partir da concentração da solução externa, consideramos a hipótese de equilíbrio termodinâmico entre a solução eletrolítica na camada dupla e a solução *bulk* de maneira que o potencial elétrico em tal solução é zero ($\Psi_b = 0$). A igualdade entre os potenciais eletroquímicos dos cátions e ânions em ambas soluções fornece:

$$\mu_i = \mu_{i_b} \quad (4-2)$$

$$z_i F \Psi + RT \ln(C_i) = RT \ln(C_{i_b}) \quad (4-3)$$

onde C_i e C_{i_b} são as concentrações volumétricas do íon i na camada dupla e na solução *bulk* respectivamente. A igualdade entre os potenciais eletroquímicos de ambas soluções permite expressar a concentração de cada íon na camada dupla em função da concentração do mesmo íon na solução *bulk* e do potencial elétrico Ψ que, como observado na Figura 4.1, varia espacialmente com a distância da superfície da resina. Partindo de (4-3) a relação resultante, denominada *distribuição de Boltzmann*, é dada por [74, 124, 134, 135]:

$$C_i = C_{i_b} \exp\left(\frac{-z_i F \Psi}{RT}\right) \quad (4-4)$$

Além disso na solução *bulk*, a condição de eletroneutralidade deve ser preservada, de maneira que, no fluido externo à camada dupla, a diferença entre as concentrações totais de cátions e ânions é nula [136]:

$$\sum_{i=1}^n z_i C_{i_b} = 0 \quad (4-5)$$

Conforme a clássica teoria da eletrostática, a relação entre o campo elétrico \mathbf{E} (Volts/m) e o potencial elétrico Ψ , é descrita pela *equação de Gauss-Poisson* [137]:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon} \tilde{\epsilon}_0 \nabla \cdot \mathbf{E} &= q \\ \mathbf{E} &= -\nabla \Psi \end{aligned} \quad (4-6)$$

onde $\tilde{\epsilon}$ representa a permissividade relativa⁵ do meio (no caso da água: $\tilde{\epsilon} \cong 78,5$ a 25°C), e $\tilde{\epsilon}_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m a permissividade do vácuo. A densidade de carga volumétrica q (C/m³) na camada difusa resulta da contribuição de carga de todos os íons ($i=1 \dots n$) [80]:

$$q = F \sum_{i=1}^n z_i C_i \quad (4-7)$$

Substituindo a distribuição de Boltzmann, equação (4-4), na igualdade (4-7), obtemos:

$$q = F \sum_{i=1}^n \left[z_i C_{i_b} \exp\left(\frac{-z_i F \Psi}{RT}\right) \right] \quad (4-8)$$

⁵A permissividade elétrica é uma constante física que descreve a habilidade de um material para orientar e alinhar as cargas em suas moléculas (polarizar-se) em resposta a um campo elétrico aplicado.

Finalmente, combinando as equações (4-6) e (4-8) deduzimos a equação de *Poisson-Boltzmann*:

$$\Delta\Psi = -\frac{F}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \sum_{i=1}^n \left[z_i C_{i_b} \exp\left(\frac{-z_i F\Psi}{RT}\right) \right] \quad (4-9)$$

A equação diferencial (4-9) permite calcular o potencial elétrico Ψ em qualquer ponto da solução eletrolítica, em função da distância da superfície da partícula sólida e das concentrações dos íons na solução *bulk*.

Em soluções eletrolíticas onde a energia elétrica é pequena comparada com a energia térmica dos íons ($|z_i F\Psi| < RT$), o termo exponencial da equação (4-9) pode ser linearizado obtendo-se a *aproximação de Debye-Hückel*:

$$\Delta\Psi = \left(\frac{F^2 \sum_{i=1}^n z_i^2 C_{i_b}}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 RT} \right) \Psi = \kappa^2 \Psi \quad (4-10)$$

onde,

$$\kappa = \left(\frac{F^2 \sum_{i=1}^n z_i^2 C_{i_b}}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 RT} \right)^{1/2} \quad (4-11)$$

O termo κ , em unidades de $(\text{comprimento})^{-1}$, é denominado parâmetro de Debye-Hückel. A inversa $L_D = \kappa^{-1}$, é o *comprimento de Debye* que representa a espessura da camada dupla definido por [131]:

$$L_D = \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 RT}{F^2 \sum_{i=1}^n z_i^2 C_{i_b}} \right)^{1/2} \quad (4-12)$$

Substituindo os valores das constantes F , $\tilde{\epsilon}$, $\tilde{\epsilon}_0$, R e T , o comprimento de Debye pode ser reescrito na forma:

$$L_D \cong 0,3042/\sqrt{I_b} \quad ; \quad (nm) \quad (4-13)$$

sendo I_b a força iônica⁶ da solução *bulk* dada por [74]:

$$I_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 C_{i_b} \quad (4-14)$$

⁶Medida do total de íons dissolvidos em uma solução.

Analisando as equações (4-13) e (4-14) observamos que a espessura da camada dupla L_D diminui com o aumento da força iônica da solução *bulk* [82], através do aumento das concentrações iônicas ou pela presença de íons de grandes valências na solução [134].

No caso da resina, cuja superfície possui grupos ionizáveis, o potencial elétrico nas superfícies adjacentes que delimitam o espaço poroso da estrutura polimérica, dará origem à dupla camada elétrica. Considerando a espessura da camada dupla L_D da mesma ordem de grandeza do tamanho característico dos poros, a interpenetração das camadas duplas adjacentes, dá origem à repulsão entre as superfícies carregadas e conseqüentemente ao inchamento do polímero. Na seqüência do texto desenvolvemos a modelagem multiescala do inchamento da resina de troca catiônica, onde este fenômeno é fortemente dependente da eletroquímica na interface sólido-fluido.

4.2

Modelo microscópico

Seja $\Omega = \Omega_s \subset \mathbb{R}^3$ um domínio microscópico constituído por uma fase sólida e fluida separados por uma interface em comum Γ tal como ilustrado na figura 4.2.

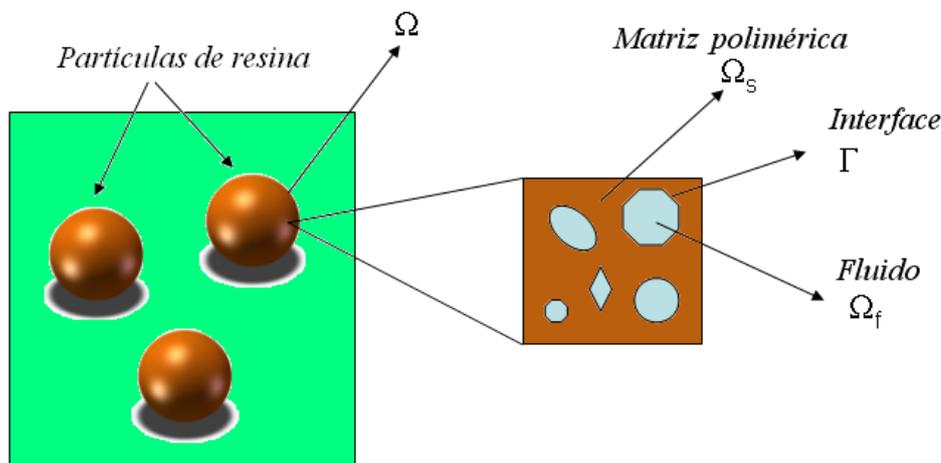


Figura 4.2: Representação dos domínios microscópicos do modelo.

Denotamos Ω_s o domínio ocupado pela fase sólida constituído pela superfície de uma resina de troca catiônica na forma protonada cuja carga superficial encontra-se uniformemente distribuída. Por sua vez, o domínio do fluido Ω_f corresponde ao espaço poroso do polímero preenchido por uma solução aquosa de NaCl, cuja completa dissociação em conjunto com a hidrólise da água dá origem aos íons monovalentes $i = \{Na^+, H^+, Cl^-, OH^-\}$. Considerando a condição de equilíbrio termodinâmico entre a solução da camada dupla e a solução *bulk* e invocando a equação (4-4), reescrevemos a concentração

para cada espécie iônica i mediante a distribuição de Boltzmann:

$$C_{Na} = C_{Na_b} \exp\left(\frac{-F\Psi}{RT}\right) \quad (4-15)$$

$$C_H = C_{H_b} \exp\left(\frac{-F\Psi}{RT}\right) \quad (4-16)$$

$$C_{Cl} = C_{Cl_b} \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (4-17)$$

$$C_{OH} = C_{OH_b} \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (4-18)$$

Por outro lado a preservação da condição de eletroneutralidade na solução *bulk*, equação (4-5), implica a igualdade entre as concentrações totais dos cátions e ânions na solução externa à camada dupla. Invocando a equação (3-7) para a concentração da solução *bulk* C_b temos:

$$C_{Na_b} + C_{H_b} = C_{Cl_b} + C_{OH_b} = C_b \quad (4-19)$$

Por sua vez, substituindo as concentrações iônicas (4-15)-(4-19) nas equações (2-23) e (4-8) reescrevemos a densidade de carga superficial σ e a densidade de carga volumétrica q em função das concentrações iônicas mensuráveis na escala de laboratório (*bulk*):

$$\sigma = -\frac{FCTC}{As} \left\{ \frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}) \exp\left(\frac{-F\zeta}{RT}\right)} \right\} \quad (4-20)$$

$$q = -2FC_b \sinh\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (4-21)$$

Na seqüência, empregando as expressões (4-15)-(4-21), estabelecemos as equações microscópicas que governam a modelagem do potencial elétrico bem como as equações associadas ao equilíbrio da fase fluida e à deformação e balanço de massa da fase sólida. Finalmente deduzimos as equações na escala macroscópica fazendo uso da técnica de homogeneização assintótica.

4.2.1 Eletrostática

Seja Ψ e \mathbf{E} o potencial e o campo elétrico total na solução eletrolítica da camada dupla. Inserindo as igualdades (4-15)-(4-19) na equação (4-9), descrevemos o campo elétrico gerado pelas espécies iônicas na camada dupla

governado pelo problema de Poisson-Boltzmann:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{2FC_b}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (4-22)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\Psi \quad \text{em } \Omega_f \quad (4-23)$$

4.2.2

Problema de Equilíbrio no Fluido:

O campo elétrico produzido na camada dupla exerce uma força na nuvem iônica carregada que é transferida às moléculas do fluido através de interações viscosas. Este fenômeno é modelado no balanço de momento linear no fluido como uma força de corpo adicional coulombiana da forma $q\mathbf{E}$ que governa localmente a interação viscosa entre os íons e o fluido [131, 138–141]. Assumindo fluido Newtoniano, incompressível, com viscosidade constante, e desprezando os efeitos gravitacionais, as equações no fluido em equilíbrio termodinâmico são governadas pela equação:

$$-\nabla p + q\mathbf{E} = -\nabla p - q\nabla\Psi = 0 \quad \text{em } \Omega_f \quad (4-24)$$

onde p é a pressão termodinâmica local no fluido. O problema anterior pode ser reescrito na forma:

$$\nabla p + q\nabla\Psi = \nabla\left(p + \int_0^\Psi q(\Psi) d\Psi\right) \quad (4-25)$$

Substituindo a densidade de carga volumétrica (4-21) na igualdade (4-25) observamos que o termo associado às forças de corpo $q\mathbf{E}$ corresponde à pressão osmótica decorrente da diferença de concentrações entre a solução eletrolítica e a solução *bulk*. Em soluções diluídas contendo n espécies iônicas, a pressão osmótica é classicamente definida em termos da relação de *Van't Hoff* $\pi = RT \sum_{i=1}^n (C_i - C_{i_b})$ [142, 143]. Inserindo as equações (4-15)-(4-19) na expressão para π , a pressão osmótica é dada por:

$$\pi = 2RTC_b \left[\cosh\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) - 1 \right] \quad (4-26)$$

Desta maneira a pressão na solução eletrolítica incorpora as contribuições da pressão osmótica π e da pressão na solução *bulk* p_b tal que: $p = p_b + \pi$.

Por outro lado, o balanço de momento linear (4-24) pode ser reescrito em termos do tensor das tensões de Cauchy σ_f através da equação de equilíbrio, a

qual com as condições anteriormente mencionadas para o fluido é descrita por:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f = 0 \quad (4-27)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_f = -(p_b + \pi) \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_M \quad \text{em } \Omega_f \quad (4-28)$$

onde \mathbf{I} é o tensor identidade, e $\boldsymbol{\tau}_M$ o tensor de Maxwell definido por [137]:

$$\boldsymbol{\tau}_M = \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0}{2} (2\mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - E^2 \mathbf{I}) \quad (4-29)$$

onde o símbolo \otimes denota o produto tensorial entre vetores. Aplicando o operador divergente na expressão para o tensor de Maxwell, e através das equações (4-6) constatamos que $\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_M = q\mathbf{E}$.

4.2.3

Deformação do sólido

Para a modelagem da deformação do sólido em condições de equilíbrio, consideramos as partículas de resina isotrópicas e linearmente elásticas, desta maneira a deformação da resina é modelada pelo problema clássico de elasticidade linear dado pela *Lei de Hooke* tal que:

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s = 0 \quad \text{em } \Omega_s \quad (4-30)$$

$$\boldsymbol{\sigma}_s = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) \quad (4-31)$$

onde $\boldsymbol{\sigma}_s$ e \mathbf{u} denotam o tensor das tensões e o campo de deslocamento do sólido respectivamente. Denotando δ^{ij} o símbolo delta de Kronecker, o tensor elástico de quarta ordem da fase sólida \mathbf{c}_s admite a representação $c^{ijkl} = \lambda_s \delta^{ij} \delta^{kl} + \mu_s (\delta^{ik} \delta^{jl} + \delta^{il} \delta^{jk})$ com constantes de Lamé $\lambda_s = E_s \nu / (1 + \nu) (1 - 2\nu)$ e $\mu_s = E_s (1 + \nu) / 2$, sendo E_s e ν o módulo de Young e o coeficiente de Poisson do sólido. Por outro lado, considerando a hipótese de pequenas deformações, o tensor deformação da fase sólida é dado por $\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) = 1/2 (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)$.

4.2.4

Balço de Massa no sólido

A deformação do sólido incorpora os efeitos das mudanças de volume na matriz polimérica que são modelados através do balanço de massa no sólido mediante a expressão:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \mathbf{v}_s) = 0 \quad \text{em } \Omega_s \quad (4-32)$$

onde t denota o tempo, \mathbf{v}_s é a velocidade do sólido e ρ_s é a densidade da resina. Expressando \mathbf{v}_s em função do campo de deslocamento do sólido temos:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_s \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right) = 0 \quad (4-33)$$

Considerando o meio isotrópico, definimos a compressibilidade volumétrica do sólido β como a derivada da densidade do sólido em relação ao traço do tensor das tensões na fase sólida $tr\boldsymbol{\sigma}_s$ dada por:

$$\beta := \frac{\partial \rho_s}{\partial (tr\boldsymbol{\sigma}_s)} \quad (4-34)$$

De maneira que, sobre a hipótese de pequenas deformações temos:

$$tr\boldsymbol{\sigma}_s = K\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) = K\nabla \cdot \mathbf{u} \quad (4-35)$$

onde $K = 3\lambda_s + 2\mu_s$ é o módulo de bulk da fase sólida. Inserindo (4-35) em (4-34) obtemos a equação para a variação da densidade do sólido na forma:

$$\beta = \frac{\partial \rho_s}{K\partial (\nabla \cdot \mathbf{u})} \quad (4-36)$$

Finalmente, integrando a expressão acima desde um estado inicial ρ_{s_0} onde $u_0=0$ obtemos a expressão para a densidade da resina na forma:

$$\rho_s = \rho_{s_0} + \beta K\nabla \cdot \mathbf{u} \quad (4-37)$$

4.2.5

Condições de contorno

Para que o sistema de equações microscópicas seja bem posto, as equações (4-22)-(4-23), (4-27)-(4-28) e (4-30)-(4-31) são suplementadas com as devidas condições de contorno. Denotando \mathbf{n} a componente normal na interface sólido-fluido Γ , postulamos a relação entre a densidade de carga superficial e o campo elétrico bem como o balanço de forças entre as componentes normais do tensor das tensões no fluido $\boldsymbol{\sigma}_f$ e no sólido $\boldsymbol{\sigma}_s$, através das seguintes condições de interface:

$$\nabla \Psi \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \quad (4-38)$$

$$[-(p_b + \pi)\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_M]\mathbf{n} = c_s\boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u})\mathbf{n} \quad (4-39)$$

Por outro lado, a condição de compatibilidade entre a condição de contorno de Neumann na interface (4-38) e o termo de fonte no problema de Poisson-

Boltzmann (4-22) conduzem à condição de eletroneutralidade global:

$$\int_{\Omega_f} q d\Omega_f = \tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 \int_{\Omega_f} \nabla \cdot \mathbf{E} d\Omega_f = \tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 \int_{\Gamma} \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} d\Gamma = - \int_{\Gamma} \sigma d\Gamma \quad (4-40)$$

No balanço de forças na interface sólido-fluido, denominamos o tensor resultante associado ao inchamento do sólido tensor de disjunção $\mathbf{\Pi}_d$, que incorpora os efeitos eletro-osmóticos quantificados pela pressão osmótica de Donnan e o tensor de Maxwell na forma [144, 145]:

$$\mathbf{\Pi}_d = \pi \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_M \quad (4-41)$$

4.2.6

Resumo da modelagem microscópica

As equações descritas anteriormente permitem a modelagem microscópica do problema, o qual consiste em dadas as constantes $\{F, \tilde{\epsilon}, \tilde{\epsilon}_0, R, T, \lambda_s, \mu_s, \rho_{s_0}\}$, calcular as variáveis microscópicas $\{\Psi, \pi, \boldsymbol{\tau}_M, \mathbf{u}, \rho_s, \boldsymbol{\sigma}_f, \boldsymbol{\sigma}_s\}$ satisfazendo o seguinte sistemas de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta \Psi = \frac{2FC_b}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f = 0 \\ \nabla p + q\nabla\Psi = 0 \\ \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s = 0 \\ \frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_s \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}\right) = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_f = -(p_b + \pi)\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_M \\ \pi = 2RTC_b \left[\cosh\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) - 1 \right] \\ \boldsymbol{\tau}_M = \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0}{2} (2\mathbf{E} \otimes \mathbf{E} - E^2\mathbf{I}) \\ \boldsymbol{\Pi}_d = \pi\mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_M \\ \mathbf{E} = -\nabla\Psi \\ q = -2FC_b \sinh\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \\ \boldsymbol{\sigma}_s = \mathbf{c}_s \mathcal{E}(\mathbf{u}) \\ \rho_s = \rho_{s_0} + \beta K \nabla \cdot \mathbf{u} \end{array} \right. \quad (4-42)$$

sujeito às condições de interface:

$$\begin{cases} \nabla \Psi \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \\ [- (p_b + \pi) \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_M] \mathbf{n} = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}(\mathbf{u}) \mathbf{n} \end{cases} \quad (4-43)$$

onde a concentração do *bulk* e a densidade de carga superficial são dadas respectivamente por:

$$C_b = C_{Na_b} + C_{H_b} \quad (4-44)$$

$$\sigma = -\frac{FCTC}{As} \left[\frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}) \exp\left(\frac{-F\zeta}{RT}\right)} \right] \quad (4-45)$$

Lembrando que CTC e As correspondem respectivamente à capacidade de troca catiônica e área superficial específica da resina, $\{C_{H_b}, C_{Na_b}\}$ as concentrações dos prótons e dos íons sódio na solução *bulk* e $\{K_1, K_2\}$ as constantes de equilíbrio das reações de desprotonação e sorção iônica que acontecem na superfície da resina. A exceção de As cuja estimativa é detalhada no capítulo de Simulações Numéricas, os valores das variáveis acima mencionadas foram determinados para cada pH e concentração salina a partir das curvas de titulação potenciométrica e do uso do programa HYPERQUAD, procedimentos descritos em detalhe no capítulo de Resultados Experimentais.

4.3

Homogeneização

Os resultados experimentais descritos no capítulo 3 demonstram que os fenômenos eletroquímicos e mecânicos na macroescala são fortemente dependentes das informações provenientes da escala microscópica, o qual evidencia a natureza multiescala do problema. Neste contexto, a técnica de modelagem matemática utilizando mudança de escalas surge como uma alternativa conveniente para a descrição quantitativa destes fenômenos na resina de troca catiônica. Nesta seção apresentamos a teoria da homogeneização, bem como a aplicação desta técnica no modelo descrito na escala microscópica para a dedução das equações macroscópicas do inchamento da resina.

4.3.1

Teoria de Homogeneização

As técnicas que permitem a obtenção de modelos matemáticos na escala macroscópica a partir de equações postuladas na escala local ou microscópica de um meio poroso heterogêneo são comumente denominadas *Técnicas de Mudança de Escala*. Nas últimas décadas surgiram diversas técnicas matemáticas objetivando estabelecer uma ponte entre a dinâmica dos problemas postulados nas pequenas escalas e os modelos macroscópicos. Entre as diferentes metodologias, destacamos a técnica de homogeneização de estruturas periódicas, homogeneização estocástica, método auto coerente (*self consistent method*) e o método da média volumétrica [146].

Neste trabalho empregaremos o método de homogeneização de estruturas periódicas, o qual se fundamenta na obtenção de equações efetivas para um meio homogêneo considerando que a origem e explicação dos fenômenos macroscópicos são provenientes das interações que ocorrem nas escalas inferiores do problema.

A eficiência da técnica depende da natureza das heterogeneidades locais da microestrutura porosa, fornecendo resultados acurados quando o meio poroso apresenta uma boa separação de escalas. Tal hipótese é verificada, quando a dimensão característica das heterogeneidades em um volume representativo do material é suficientemente pequena comparada com a dimensão característica do volume elementar [146].

Observando que a descrição macroscópica do meio exibe regularidade, ao contrário das escalas microscópicas inferiores, a técnica introduz um parâmetro de separação de escalas ε , que quantifica a razão entre os comprimentos característicos entre as escalas micro e macro (ver Figura 4.3). Do ponto de vista matemático, o método consiste inicialmente em descrever o sistema de equações que governam os fenômenos de interesse na escala microscópica. Em seguida, fazendo uso da hipótese de separação de escalas e microestrutura periódica, postular uma expansão em série de potência das incógnitas do problema em torno do parâmetro de perturbação ε . Finalmente através da análise assintótica, tomando o limite quando a escala vinculada às heterogeneidades tende a zero ($\varepsilon \rightarrow 0$), deduzir as equações equivalentes na escala macroscópica com os respectivos parâmetros efetivos dados pela solução de equações diferenciais locais postuladas na célula periódica de referência [146–148].

Tal como mencionado anteriormente, o inchamento macroscópico da resina está fortemente associado aos fenômenos físico-químicos que ocorrem na escala microscópica do problema [17, 18, 87, 88, 149]. Para a utilização da técnica de homogeneização de estruturas periódicas na modelagem do

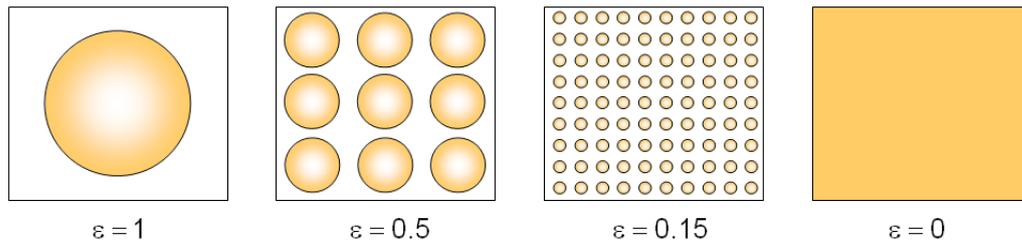


Figura 4.3: Sequência dos domínios estruturais de um meio poroso espacialmente periódico tendendo ao limite homogeneizado ($\varepsilon \rightarrow 0$).

inchamento da resina, consideramos as seguintes hipóteses:

1. O domínio macroscópico do material pode ser representado através de uma microestrutura periódica, tal que possa ser construído a partir da repetição de um elemento representativo de volume, também denominado de célula elementar.
2. É postulada a existência de um parâmetro de separação de escalas ε , que mede a razão entre os comprimentos característicos dos domínios microscópico l e macroscópico L do material ou seja:

$$\frac{l}{L} = \varepsilon \ll 1 \quad (4-46)$$

Verificadas as hipóteses anteriores, introduzimos uma perturbação no modelo microscópico através do parâmetro ε seguindo a seguinte metodologia [146]:

1. Adimensionalizamos as equações constitutivas na escala microscópica, através da escolha de parâmetros de referência. Desta forma, as equações são redefinidas em função de números adimensionais.
2. Normalizamos a descrição local do problema mediante a estimativa dos números adimensionais em potências de ε , considerando o contexto físico do problema.
3. Postulamos expansões assintóticas para as variáveis locais na descrição do problema normalizado, e agrupamos os termos nas respectivas potências de ε (modelo perturbado).
4. Finalmente tomamos o limite $\varepsilon \rightarrow 0$, incorporamos as heterogeneidades da microescala e obtemos as equações efetivas no domínio homogeneizado com os respectivos problemas de fechamento postulados na célula elementar.

A hipótese de separação de escalas $l \ll L$ entre os domínios micro-macro conduz à parametrização do problema através de dois sistemas de coordenadas \mathbf{x} e \mathbf{y} , onde \mathbf{x} , denominada coordenada lenta, descreve a posição espacial no domínio homogeneizado, e \mathbf{y} , denominada coordenada rápida, representa a posição espacial no domínio altamente heterogêneo na escala de poro. O mapeamento entre ambas variáveis espaciais é dado da forma:

$$\mathbf{y} = \frac{\mathbf{x}}{\varepsilon} \quad (4-47)$$

Dando continuidade ao processo clássico da homogeneização as variáveis do problema são perturbadas pelo parâmetro ε e reescritas como funções periódicas em \mathbf{y} , parametrizadas pelas coordenadas \mathbf{x} e \mathbf{y} na forma f^ε . Na seqüência, descrevemos as variáveis em função de polinômios com coeficientes em potências de ε através da expansão assintótica na forma [148]:

$$f^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k f^k(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = f^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon f^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 f^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3 f^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-48)$$

4.3.2

Homogeneização do modelo

Com o intuito de obter as equações macroscópicas associadas ao inchamento da resina, consideramos o meio poroso ocupando um domínio $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ constituído por uma microestrutura periódica heterogênea tal que $\Omega = \Omega_f \cup \Omega_s$, onde Ω_f e Ω_s são os subdomínios relativos à fase fluida e sólida respectivamente. Para cada ε o domínio perturbado Ω^ε é limitado por uma fronteira regular Γ , e reconstruído a partir da repetição de uma célula periódica Y^ε congruente com uma célula unitária Y [140, 141]. A célula unitária é constituída pela união dos domínios do sólido Y_s e do fluido Y_f , sendo interface sólido-líquido descrita por ∂Y_{sf} como ilustrado na Figura 4.4.

Na seqüência, estabelecemos as dimensões características microscópica na escala do poro $l = \mathcal{O}(10^{-9}m)$, e macroscópica na escala do tamanho de uma partícula de resina $L = \mathcal{O}(10^{-4}m)$. Desta maneira, a ordem de grandeza do parâmetro de perturbação é dado por $\varepsilon = \frac{l}{L} = 10^{-5}m \ll 1$, validando assim a hipótese de separação de escalas necessária para a aplicação do método.

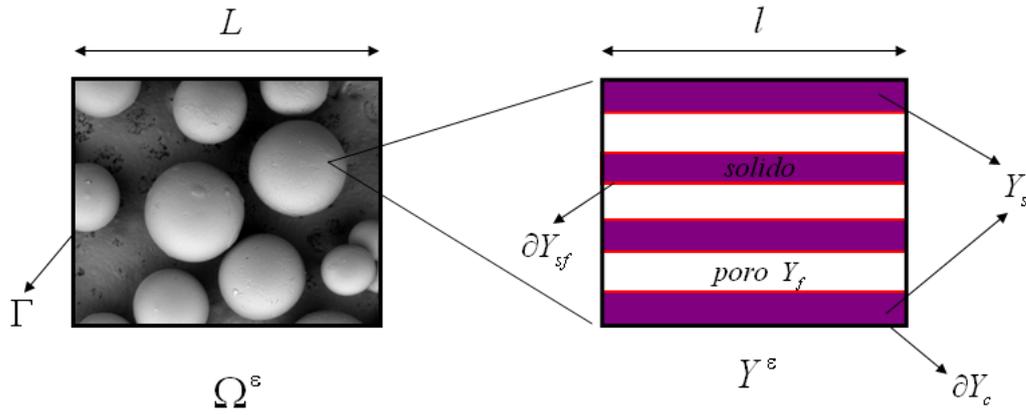


Figura 4.4: Representação do domínio ε -periódico Ω^ε constituído pela repetição da célula elementar de domínio Y^ε .

4.3.2.1 Adimensionalização

Seguindo o procedimento descrito anteriormente re-escrevemos o modelo microscópico na forma adimensionalizada. Para este fim, introduzimos variáveis de referência e adimensionais na escala local, denotadas pelo subíndice “ref” e “*” respectivamente. Desta forma, definimos as seguintes variáveis adimensionais associadas ao problema microscópico (4-42)-(4-43):

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}^* &= \frac{\mathbf{E}}{E_{ref}}, & C_b^* &= \frac{C_b}{C_{ref}}, & \Psi^* &= \frac{\Psi}{\Psi_{ref}}, & \boldsymbol{\sigma}_f^* &= \frac{\boldsymbol{\sigma}_f}{\sigma_{fref}}, \\
 p^* &= \frac{p}{p_{ref}}, & q^* &= \frac{q}{q_{ref}}, & \boldsymbol{\varepsilon}^* &= \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{ref}}, & \boldsymbol{\sigma}_s^* &= \frac{\boldsymbol{\sigma}_s}{\sigma_{sref}}, \\
 \mathbf{u}^* &= \frac{\mathbf{u}}{u_{ref}}, & \rho_s^* &= \frac{\rho_s}{\rho_{ref}}, & t^* &= \frac{t}{t_{ref}}, & \nabla^* &= L\nabla
 \end{aligned}
 \tag{4-49}$$

Logo, introduzindo as variáveis adimensionais no nosso modelo microscópico (4-42)-(4-43) obtemos os números adimensionais:

$$\begin{aligned}
 N_L &= \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0\Psi_{ref}}{2FC_{ref}L^2}, & N_M &= \frac{F\Psi_{ref}}{RT}, & B_L &= \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0\Psi_{ref}}{L\sigma}, & M_1 &= \frac{p_{ref}}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0E_{ref}^2} \\
 M_2 &= \frac{2RTC_{ref}}{p_{ref}}, & M_3 &= \frac{c_s u_{ref}}{p_{ref}L}, & M_4 &= \frac{u_{ref}}{L}, & M_5 &= \frac{u_{ref}}{\rho_{ref}L}
 \end{aligned}
 \tag{4-50}$$

Desta maneira adimensionalizamos o sistema de equações na escala microscópica na forma:

Problema de Poisson-Boltzmann:

$$\begin{cases} N_L \Delta^* \Psi^* = C_b^* \sinh(N_M \Psi^*) & \text{em } \Omega_f \\ B_L \nabla^* \Psi^* \cdot \mathbf{n} = 1 & \text{sobre } \Gamma \end{cases} \quad (4-51)$$

Problema de Equilíbrio no fluido:

$$\begin{cases} \nabla^* \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^* = 0 & \text{em } \Omega_f \\ \boldsymbol{\sigma}_f^* = -p^* \mathbf{I} + 0,5M_1 (2\mathbf{E}^* \otimes \mathbf{E}^* - E^{*2} \mathbf{I}) & \\ \nabla^* p^* + M_2 q^* \nabla^* \Psi^* = 0 & \text{em } \Omega_f \end{cases} \quad (4-52)$$

Problema de Elasticidade Linear:

$$\begin{cases} \nabla^* \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^* = 0 & \text{em } \Omega_s \\ \boldsymbol{\sigma}_s^* = M_3 \mathcal{E}^*(\mathbf{u}^*) & \\ M_3 \mathcal{E}^*(\mathbf{u}^*) \mathbf{n} = [-p^* \mathbf{I} + 0,5M_1 (2\mathbf{E}^* \otimes \mathbf{E}^* - E^{*2} \mathbf{I})] \mathbf{n} & \text{sobre } \Gamma \end{cases} \quad (4-53)$$

Balço de Massa no sólido:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_s^*}{\partial t^*} + M_4 \nabla^* \cdot \left(\rho_s^* \frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial t^*} \right) = 0 & \text{em } \Omega_s \\ \rho_s^* = \rho_{s0}^* + M_5 \beta K \nabla^* \cdot \mathbf{u}^* & \text{em } \Omega_s \end{cases} \quad (4-54)$$

4.3.2.2 Normalização

Continuando com o procedimento usual da técnica de homogeneização, normalizamos as equações do modelo. Para estimar a ordem de grandeza dos números adimensionais em potências de ε , adotamos a descrição realizada por Murad e Moyne em [141] e [145], considerando a magnitude das grandezas envolvidas.

Definimos o comprimento microscópico l da ordem de grandeza do comprimento de Debye; $l = L_D^{ref} \equiv (\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0 RT/2F^2 C_{ref})^{1/2}$ o qual mede a espessura da camada dupla. Definimos o valor de referência do potencial elétrico local, em função do comprimento característica microscópica l da forma $\Psi_{ref} = lE_{ref} = RT/F$. Seleccionamos o valor de referência do campo elétrico, baseados na condição de contorno de Neumann do problema de Poisson-Boltzmann da forma $E_{ref} = \sigma/\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0$. Pela condição de eletroneutralidade global (4-40), a mudança da concentração dos íons ao longo do comprimento da camada dupla L_D^{ref} contrabalança a densidade de carga superficial σ , portanto, definimos a concentração de referência da forma $C_{ref} = \sigma/2Fl$. Como os fenômenos eletro-osmóticos na escala de poro são caracterizados pela pressão osmótica, seleccionamos a pressão de referência da mesma ordem de grandeza da pressão de Donnan $p_{ref} = 2RTC_{ref}$. Definimos o valor de referência para o tensor das tensões do fluido na mesma ordem de grandeza da componente normal do tensor de Maxwell $\sigma_{f_{ref}} = \tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0 E_{ref}^2/2$.

Na caracterização das variáveis de referência no domínio da fase sólida, definimos o valor de referência do deslocamento do sólido da ordem de grandeza da dimensão característica macroscópica $u_{ref} = L$, $\mathcal{E}_{ref} = u_{ref}/L$, e $\sigma_{s_{ref}} = \bar{c}u_{ref}/L$, tal que $\bar{c} = \mathcal{O}(p_{ref})$, onde \bar{c} denota a máxima componente do tensor elástico de quarta ordem da matriz sólida \mathbf{c}_s . Análogamente, adotamos o valor de referência para a densidade do sólido da mesma ordem de grandeza reportada para a resina $\rho_{ref} = \mathcal{O}(1)$ (Ver capítulo de Resultados Experimentais). Coletando as definições acima temos:

Variáveis de referência:

$$\begin{aligned}
 E_{ref} &= \frac{\sigma}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0}, \quad l = L_D^{ref}, \quad C_{ref} = \frac{\sigma}{2Fl}, \quad \Psi_{ref} = lE_{ref} = \frac{RT}{F} \\
 \sigma_{f_{ref}} &= \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0 E_{ref}^2}{2}, \quad p_{ref} = 2RTC_{ref}, \quad q_{ref} = 2FC_{ref} \\
 \mathcal{E}_{ref} &= \frac{u_{ref}}{L}, \quad \sigma_{s_{ref}} = \frac{\bar{c}u_{ref}}{L}, \quad u_{ref} = L, \quad \rho_{ref} = \mathcal{O}(1)
 \end{aligned} \tag{4-55}$$

Inserindo as definições (4-55) em (4-50), estimamos a ordem de grandeza dos números adimensionais na forma:

$$\begin{aligned}
 N_L &= \left(\frac{l}{L}\right)^2 = \mathcal{O}(\varepsilon^2), \quad N_M = \frac{1}{M_1} = \left(\frac{L_D^{ref}}{L_D^{ref}}\right)^2 = \mathcal{O}(1), \quad B_L = \left(\frac{l}{L}\right) = \mathcal{O}(\varepsilon) \\
 M_2 &= \frac{2RTC_{ref}}{p_{ref}} = \mathcal{O}(1), \quad M_3 = \frac{\bar{c}u_{ref}}{p_{ref}L} = \mathcal{O}(1) \\
 M_4 &= M_5 = \frac{L_D^{ref}}{L_D^{ref}} = \mathcal{O}(1)
 \end{aligned} \tag{4-56}$$

Substituindo as definições anteriores nas equações adimensionalizadas, obtemos o modelo microscópico normalizado ε -perturbado dado por:

Problema de Poisson-Boltzmann:

$$\begin{cases} \varepsilon^2 \Delta \Psi^\varepsilon = \frac{2FC_b}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi^\varepsilon}{RT}\right) \\ \varepsilon \nabla \Psi^\varepsilon \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma^\varepsilon}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0} \end{cases} \tag{4-57}$$

Problema de Equilíbrio no fluido:

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^\varepsilon = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_f^\varepsilon = -p^\varepsilon \mathbf{I} + \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0}{2} (2\mathbf{E}^\varepsilon \otimes \mathbf{E}^\varepsilon - E^{\varepsilon 2} \mathbf{I}) \\ \nabla p^\varepsilon + q^\varepsilon \nabla \Psi^\varepsilon = 0 \end{cases} \tag{4-58}$$

Problema de Elasticidade Linear:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^\varepsilon = 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_s^\varepsilon = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}^\varepsilon(\mathbf{u}^\varepsilon) \\ \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}^\varepsilon(\mathbf{u}^\varepsilon) \mathbf{n} = \left[-p^\varepsilon \mathbf{I} + \frac{\tilde{\varepsilon} \tilde{\varepsilon}_0}{2} (2\mathbf{E}^\varepsilon \otimes \mathbf{E}^\varepsilon - E^{\varepsilon^2} \mathbf{I}) \right] \mathbf{n} \end{array} \right. \quad (4-59)$$

Balço de Massa no sólido:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho_s^\varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_s^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{u}^\varepsilon}{\partial t} \right) = 0 \\ \rho_s^\varepsilon = \rho_{s0} + \beta K \nabla \cdot \mathbf{u}^\varepsilon \end{array} \right. \quad (4-60)$$

4.3.2.3

Expansão Assintótica

Seguindo o procedimento formal de homogeneização, postulamos as expansões assintóticas em duas escalas para as variáveis ε -perturbadas $\{\Psi^\varepsilon, \sigma^\varepsilon, \boldsymbol{\sigma}_f^\varepsilon, p^\varepsilon, \mathbf{E}^\varepsilon, q^\varepsilon, \boldsymbol{\sigma}_s^\varepsilon, \boldsymbol{\mathcal{E}}^\varepsilon, \mathbf{u}^\varepsilon, \rho_s^\varepsilon\}$. Desta forma, as variáveis do problema são reescritas como funções dependentes das coordenadas lenta \mathbf{x} e rápida $\mathbf{y} = \mathbf{x}/\varepsilon$, e os operadores diferenciais são obtidos em função das duas coordenadas fazendo uso da regra da cadeia:

$$\begin{aligned} \nabla f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \nabla_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_{\mathbf{y}} f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\ \nabla \cdot f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \nabla_{\mathbf{x}} \cdot f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \frac{1}{\varepsilon} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \end{aligned} \quad (4-61)$$

Uma vez inserida a expansão assintótica (4-48) nas variáveis ε -perturbadas das equações (4-57)-(4-60), reescrevemos os operadores diferenciais da forma (4-61), e coletamos os termos das equações nas diferentes potências de ε .

Problema de Poisson-Boltzmann:

Na seqüência formulamos as expansões assintóticas do potencial elétrico e da densidade de carga superficial que caracterizam o problema de Poisson-

Boltzmann na forma:

$$\Psi^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \Psi^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon\Psi^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2\Psi^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3\Psi^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-62)$$

$$\sigma^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sigma^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon\sigma^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2\sigma^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3\sigma^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-63)$$

Inserindo as expansões (4-62)-(4-63) nas equações normalizadas (4-57), e agrupando os termos resultantes em potências de ε temos:

$$\mathcal{O}(\varepsilon^0) : \begin{cases} \Delta_{\mathbf{y}}\Psi^0 = \frac{2FC_b}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi^0}{RT}\right) & \text{em } Y_f \\ \nabla_{\mathbf{y}}\Psi^0 \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma^0}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0} & \text{sobre } \partial Y_{sf} \end{cases} \quad (4-64)$$

É relevante notar que o fator de escalamento ε^2 na equação (4-57a) torna o potencial e campo elétrico dependentes apenas da variável rápida microscópica, de maneira que $\Psi^0(\mathbf{y})$, e conseqüentemente $E^0(\mathbf{y})$. Tais resultados mostram que o problema de Poisson-Boltzmann é restrito à célula periódica, fato que é consistente com os fenômenos da dupla camada elétrica cujas variáveis mudam drasticamente na escala de poro.

Problema de Equilíbrio no fluido:

De forma análoga postulamos as expansões assintóticas do tensor das tensões do fluido, pressão termodinâmica, potencial e campo elétrico e da densidade de carga volumétrica para o problema de equilíbrio no fluido na forma:

$$\sigma_f^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sigma_f^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon\sigma_f^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2\sigma_f^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3\sigma_f^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-65)$$

$$p^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = p^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon p^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 p^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3 p^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-66)$$

$$\mathbf{E}^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon\mathbf{E}^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2\mathbf{E}^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3\mathbf{E}^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-67)$$

$$q^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = q^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon q^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 q^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3 q^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-68)$$

Inserindo as expressões (4-65)-(4-68) no problema normalizado de equilíbrio no fluido (4-58), agrupamos as equações em potências de ε na forma:

$$\mathcal{O}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) : \begin{cases} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot \sigma_f^0 = 0 & \text{em } Y_f \\ \nabla_{\mathbf{y}} p^0 + q^0 \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^0 = 0 & \text{em } Y_f \end{cases} \quad (4-69)$$

$$\mathcal{O}(\varepsilon^0) : \left\{ \begin{array}{l} \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^0 + \nabla_{\mathbf{y}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^1 = 0 \quad \text{em } Y_f \\ (\nabla_{\mathbf{x}} p^0 + \nabla_{\mathbf{y}} p^1) + q^0 (\nabla_{\mathbf{x}} \Psi^0 + \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^1) = 0 \quad \text{em } Y_f \\ \boldsymbol{\sigma}_f^0 = -p_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\Pi}_d^0 \\ \boldsymbol{\Pi}_d^0 = \pi^0 \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_M^0 \\ p_b = p^0 - \pi^0 \\ \pi^0 = 2RTC_b \left[\cosh \left(\frac{F\Psi^0}{RT} \right) - 1 \right] \\ \boldsymbol{\tau}_M^0 = \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0}{2} \left(2\mathbf{E}^0 \otimes \mathbf{E}^0 - E^{0^2} \mathbf{I} \right) \\ q^0 = -2FC_b \sinh \left(\frac{F\Psi^0}{RT} \right) \end{array} \right. \quad (4-70)$$

Onde $\boldsymbol{\Pi}_d$ é o tensor das tensões de disjunção associado ao inchamento da resina, o qual incorpora as contribuições da pressão osmótica e do tensor de Maxwell.

Problema de Elasticidade Linear:

Postulamos para a fase sólida as expansões assintóticas para o tensor das tensões e o vetor deslocamento como segue:

$$\boldsymbol{\sigma}_s^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \boldsymbol{\sigma}_s^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon \boldsymbol{\sigma}_s^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 \boldsymbol{\sigma}_s^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3 \boldsymbol{\sigma}_s^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-71)$$

$$\mathbf{u}^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{u}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon \mathbf{u}^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 \mathbf{u}^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3 \mathbf{u}^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-72)$$

Substituindo as expansões anteriores em (4-59), o modelo elástico linear pode ser expresso nas diferentes potências de ε na forma:

$$\mathcal{O}\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right) : \left\{ \nabla_{\mathbf{y}} \cdot (\mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{y}}(\mathbf{u}^0)) = 0 \quad \text{em } Y_s \right. \quad (4-73)$$

$$\mathcal{O}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) : \begin{cases} \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^0) \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{sobre } \partial Y_{sf} \\ \nabla_x \cdot (\mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^0)) + \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^0 = 0 & \text{em } Y_s \\ \boldsymbol{\sigma}_s^0 = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^0) + \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^1) \end{cases} \quad (4-74)$$

$$\mathcal{O}(\varepsilon^0) : \begin{cases} \nabla_x \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^0 + \nabla_y \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^1 = 0 & \text{em } Y_s \\ \boldsymbol{\sigma}_s^1 = \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_x(\mathbf{u}^1) + \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^2) \\ \boldsymbol{\sigma}_s^0 \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_f^0 \mathbf{n} & \text{sobre } \partial Y_{sf} \end{cases} \quad (4-75)$$

$$\mathcal{O}(\varepsilon^1) : \begin{cases} \boldsymbol{\sigma}_s^1 \mathbf{n} = \boldsymbol{\sigma}_f^1 \mathbf{n} & \text{sobre } \partial Y_{sf} \end{cases} \quad (4-76)$$

As equações (4-73) e (4-74a) definem um problema de Neumann homogêneo cuja solução é simplesmente $\mathbf{u}^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{u}^0(\mathbf{x})$. Usando este resultado em (4-74c) e (4-74b) e fazendo uso de (4-75c) e (4-70c) temos que \mathbf{u}^1 satisfaz o problema local em Y_s :

$$\begin{aligned} \nabla_y \cdot \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^1) &= 0 \\ \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y(\mathbf{u}^1) &= -p_b \mathbf{I} - \boldsymbol{\Pi}_d^0 \end{aligned} \quad (4-77)$$

Balanco de Massa no sólido:

De forma análoga, postulamos a expansão assintótica para a densidade e velocidade do sólido na forma:

$$\rho_s^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \rho_s^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon \rho_s^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 \rho_s^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3 \rho_s^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-78)$$

$$\mathbf{v}_s^\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{v}_s^0(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon \mathbf{v}_s^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^2 \mathbf{v}_s^2(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \varepsilon^3 \mathbf{v}_s^3(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \dots \quad (4-79)$$

Por outro lado, para a obtenção das equações macroscópicas definimos os

seguintes operadores de média volumétrica e superficial na célula unitária Y^ε :

$$\langle \eta \rangle_\varepsilon := \frac{1}{|Y^\varepsilon|} \int_{Y_\alpha^\varepsilon} \eta dY_\alpha \quad \text{com } \alpha = f, s \quad (4-80)$$

$$\langle \eta \rangle_\varepsilon := \frac{1}{|Y^\varepsilon|} \int_{\partial Y_{sf}^\varepsilon} \eta \cdot \mathbf{n} dY_{sf} \quad (4-81)$$

Considerando $\mathbf{v}_s = \partial \mathbf{u} / \partial t$ e denotando h^ε e \mathbf{k}^ε funções escalares e vetoriais respectivamente, fazemos uso dos teoremas de médias temporais e espaciais dados por [150, 151]:

$$\left\langle \frac{\partial h^\varepsilon}{\partial t} \right\rangle_\varepsilon = \frac{\partial \langle h^\varepsilon \rangle_\varepsilon}{\partial t} - \frac{1}{|Y^\varepsilon|} \int_{\partial Y_{sf}^\varepsilon} h^\varepsilon \mathbf{v}_s^\varepsilon \cdot \mathbf{n} dY_{sf} \quad (4-82)$$

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{k}^\varepsilon \rangle_\varepsilon = \nabla \cdot \langle \mathbf{k}^\varepsilon \rangle_\varepsilon + \frac{1}{|Y^\varepsilon|} \int_{\partial Y_{sf}^\varepsilon} \mathbf{k}^\varepsilon \cdot \mathbf{n} dY_{sf} \quad (4-83)$$

Considerando o escalonamento das equações (4-82)-(4-83), fazendo uso do operador média (4-80) e observando que a razão entre as escalas volumétrica e superficial da célula periódica é $\mathcal{O}(\varepsilon^3) / \mathcal{O}(\varepsilon^2)$, obtemos $|Y^\varepsilon| / |\partial Y_{sf}^\varepsilon| = \mathcal{O}(\varepsilon)$ de maneira que as médias ε -perturbadas tomam a forma [150]:

$$\left\langle \frac{\partial h}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle h \rangle}{\partial t} - \frac{1}{\varepsilon |Y|} \int_{\partial Y_{sf}} h \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n} dY_{sf} \quad (4-84)$$

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{k} \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{k} \rangle + \frac{1}{\varepsilon |Y|} \int_{\partial Y_{sf}} \mathbf{k} \cdot \mathbf{n} dY_{sf} \quad (4-85)$$

Fazendo uso das equações (4-84)-(4-85) obtemos a expansão assintótica para cada termo do balanço de massa perturbado (4-60a) na forma:

$$\left\langle \frac{\partial \rho_s^\varepsilon}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \rho_s^\varepsilon \rangle}{\partial t} - \frac{1}{\varepsilon |Y|} \int_{\partial Y_{sf}} \rho_s^\varepsilon \mathbf{v}_s^\varepsilon \cdot \mathbf{n} dY_{sf} \quad (4-86)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \nabla \cdot \left(\rho_s^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{u}^\varepsilon}{\partial t} \right) \right\rangle &= \langle \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \rho_s^\varepsilon \mathbf{v}_s^\varepsilon \rangle = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle \rho_s^\varepsilon \mathbf{v}_s^\varepsilon \rangle + \\ &+ \frac{1}{\varepsilon |Y|} \int_{\partial Y_{sf}} \rho_s^\varepsilon \mathbf{v}_s^\varepsilon \cdot \mathbf{n} dY_{sf} \end{aligned} \quad (4-87)$$

Substituindo (4-86)-(4-87) na média da equação (4-60) obtemos:

$$\left\langle \frac{\partial \rho_s^\varepsilon}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \nabla \cdot \left(\rho_s^\varepsilon \frac{\partial \mathbf{u}^\varepsilon}{\partial t} \right) \right\rangle = \frac{\partial \langle \rho_s^\varepsilon \rangle}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle \rho_s^\varepsilon \mathbf{v}_s^\varepsilon \rangle = 0 \quad (4-88)$$

Finalmente, inserindo as expansões (4-72) e (4-78)-(4-79) em (4-60b) e (4-88), obtemos as equações ε -perturbadas para o balanço de massa em ordem zero

como segue:

$$\mathcal{O}(\varepsilon^0) : \begin{cases} \frac{\partial \langle \rho_s^0 \rangle}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle \rho_s^0 \mathbf{v}_s^0 \rangle = 0 & \text{em } Y_s \\ \rho_s^0 = \rho_{s0} + \beta K (\nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}^0 + \nabla_{\mathbf{y}} \mathbf{u}^1) & \text{em } Y_s \end{cases} \quad (4-89)$$

4.3.2.4

Problemas de Fechamento

A seguir estabelecemos os problemas locais postos na célula periódica que são solucionados pelas variáveis oscilatórias na escala de poro $\{\Psi^0, \mathbf{E}^0, \sigma^0\}$.

Problema de Poisson-Boltzmann local:

$$\begin{aligned} \Delta_{\mathbf{y}} \Psi^0 &= \frac{2FC_b}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi^0}{RT}\right) && \text{em } Y_f \\ \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^0 \cdot \mathbf{n} &= \frac{\sigma^0}{\tilde{\varepsilon}\tilde{\varepsilon}_0} && \text{sobre } \partial Y_{sf} \end{aligned} \quad (4-90)$$

Para a dedução da condição de eletroneutralidade local, denotamos a densidade de carga volumétrica média $q_s^0 = -2FC_b \langle \sinh(F\Psi^0/RT) \rangle$ e aplicando os operadores de média volumétrica e superficial (4-80)-(4-81) na equação (4-40), a condição de eletroneutralidade é reescrita por:

$$q_s^0 = -\frac{2FC_b}{|Y|} \int_{Y_f} \sinh\left(\frac{F\Psi^0}{RT}\right) dY = -\frac{1}{|Y|} \int_{\partial Y_{sf}} \sigma \partial Y_{sf} \quad (4-91)$$

Problemas de célula para o sólido:

A solução do problema (4-77) é dada por:

$$\mathbf{u}^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{F}(\mathbf{y}) p_b(\mathbf{x}) + \mathbf{G}(\mathbf{y}) \mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{u}^0(\mathbf{x})) + \mathbf{u}_{\pi}^1(\mathbf{x}, \mathbf{y}) + \hat{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) \quad (4-92)$$

onde $\{\mathbf{F}(\mathbf{y}), \mathbf{G}(\mathbf{y}), \mathbf{u}_{\pi}^1\}$ satisfazem os seguintes problemas de célula [139–141, 145]:

$$\begin{cases} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{F}(\mathbf{y}))] = 0 & \text{em } Y_s \\ \mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{F}(\mathbf{y})) \mathbf{n} = -\mathbf{I} \mathbf{n} & \text{sobre } \partial Y_{sf} \end{cases} \quad (4-93)$$

$$\begin{cases} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{G}(\mathbf{y}))] = 0 & \text{em } Y_s \\ \mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{G}(\mathbf{y})) \mathbf{n} = -\mathbf{c}_s \mathbf{I} \mathbf{n} & \text{sobre } \partial Y_{sf} \end{cases} \quad (4-94)$$

$$\begin{cases} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot [\mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{u}_{\pi}^1)] = 0 & \text{em } Y_s \\ \mathbf{c}_s \mathcal{E}_{\mathbf{y}}(\mathbf{u}_{\pi}^1) \mathbf{n} = -\mathbf{\Pi}_d^0 \mathbf{n} & \text{sobre } \partial Y_{sf} \end{cases} \quad (4-95)$$

Sendo \mathbf{I} o tensor identidade de quarta ordem.

4.3.2.5 Equações macroscópicas

As equações macroscópicas resultam da média das equações constitutivas na escala microscópica. Recapitulando os problemas de célula anteriores para o fluido e o sólido identificamos que \mathbf{u}^0 depende apenas de x . Sendo assim, somando as equações microscópicas para fluido (4-70a) e sólido (4-75a) e aplicando o operador da média volumétrica (4-80) obtemos:

$$\langle \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^0 + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^0 \rangle + \langle \nabla_{\mathbf{y}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_f^1 + \nabla_{\mathbf{y}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_s^1 \rangle = 0 \quad (4-96)$$

Definindo o tensor total de tensões macroscópicas $\boldsymbol{\sigma}_T^0$ da forma:

$$\boldsymbol{\sigma}_T^0 = \langle \boldsymbol{\sigma}_f^0 \rangle + \langle \boldsymbol{\sigma}_s^0 \rangle \quad (4-97)$$

Tomando a média em (4-70a) e (4-74b) para $\boldsymbol{\sigma}_s^0$ e usando a condição de contorno (4-76) e de periodicidade vem:

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_T^0 + \int_{Y^\varepsilon} \nabla_{\mathbf{y}} \cdot (\boldsymbol{\sigma}_f^1 + \boldsymbol{\sigma}_s^1) dY^\varepsilon = 0 \quad (4-98)$$

Para derivar o principio de Terzaghi modificado para $\boldsymbol{\sigma}_T^0$ usamos o fechamento (4-93)-(4-95) para \mathbf{u}^1 e as equações constitutivas (4-70c), (4-74d) para $\boldsymbol{\sigma}_f^0$ e $\boldsymbol{\sigma}_s^0$ respectivamente, temos:

$$\boldsymbol{\sigma}_T^0 = -\boldsymbol{\alpha} p_b + \mathbf{C}_s \mathcal{E}_{\mathbf{x}}(\mathbf{u}^0) - \mathbf{\Pi}^0 \quad (4-99)$$

onde $\boldsymbol{\alpha}$ é o coeficiente de Biot para as partículas do sólido, \mathbf{C}_s o tensor elástico macroscópico de quarta ordem e $\mathbf{\Pi}^0$ o tensor eletroquímico. Denotando

$\phi_f = \frac{|Y_f|}{|Y|}$ e $\phi_s = \frac{|Y_s|}{|Y|} = 1 - \phi_f$ a microporosidade e fração volumétrica do sólido respectivamente, os parâmetros efetivos $\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{C}_s, \boldsymbol{\Pi}^0$ são dados por:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\alpha} &= \phi_f \mathbf{I} - \left\langle \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{y}}(\mathbf{F}(\mathbf{y})) \right\rangle \\ \mathbf{C}_s &= \left\langle \mathbf{c}_s (\mathbf{I} \mathbf{I} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{y}}(\mathbf{G}(\mathbf{y}))) \right\rangle \\ \boldsymbol{\Pi}^0 &= \left\langle \boldsymbol{\Pi}_d^0 \right\rangle + \phi_s \boldsymbol{\Pi}_S^0\end{aligned}\quad (4-100)$$

Por sua vez o tensor das tensões macroscópico no sólido $\boldsymbol{\Pi}_S^0$ é descrito por:

$$\boldsymbol{\Pi}_S^0 = - \left\langle \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{y}}(\mathbf{u}_\pi^1) \right\rangle^s \quad (4-101)$$

Onde o símbolo $\langle \cdot \rangle^s$ corresponde ao operador de média volumétrica intrínseca da fase sólida que definimos como:

$$\langle \eta \rangle^s := \frac{1}{|Y_s|} \int_{Y_s} \eta d\mathbf{y} \quad (4-102)$$

4.3.2.6

Resumo do modelo em duas escalas

Seja Ω o domínio macroscópico ocupado por uma partícula de resina saturada por uma solução aquosa eletrolítica com íons monovalentes $\{Na^+, H^+, Cl^-, OH^-\}$. Considerando $\mathbf{F}(\mathbf{y}), \mathbf{G}(\mathbf{y})$ como coeficientes dependentes apenas da geometria da célula periódica, o modelo de duas escalas consiste em encontrar as variáveis macroscópicas do meio $\{\boldsymbol{\sigma}_T^0, \mathbf{u}^0, \rho_s^0\}$ que satisfazem as seguintes equações de equilíbrio e de balanço de massa:

$$\begin{aligned}\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \boldsymbol{\sigma}_T^0 &= 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_T^0 &= -\boldsymbol{\alpha} p_b + \mathbf{C}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\mathbf{x}}(\mathbf{u}^0) - \boldsymbol{\Pi}^0\end{aligned}\quad (4-103)$$

$$\frac{\partial \langle \rho_s^0 \rangle}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle \rho_s^0 \mathbf{v}_s^0 \rangle = 0$$

onde o conjunto de parâmetros efetivos $\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{C}_s, \boldsymbol{\Pi}^0$ admitem a seguinte representação nos problemas de fechamento na célula unitária Y^ε :

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\alpha} &= \phi_f \mathbf{I} - \left\langle \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y (\mathbf{F}(\mathbf{y})) \right\rangle \\
 \mathbf{C}_s &= \left\langle \mathbf{c}_s (\mathbf{II} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_y (\mathbf{G}(\mathbf{y}))) \right\rangle \\
 \boldsymbol{\Pi}^0 &= \left\langle \boldsymbol{\Pi}_d^0 \right\rangle + \phi_s \boldsymbol{\Pi}_S^0 \\
 \boldsymbol{\Pi}_S^0 &= - \left\langle \mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y (\mathbf{u}_\pi^1) \right\rangle^s
 \end{aligned} \tag{4-104}$$

Com \mathbf{v}_s^0, ρ_s^0 e as variáveis locais $\Psi^0, \mathbf{E}^0, \boldsymbol{\Pi}_d^0, \mathbf{u}_\pi^1$ dadas por:

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 \Delta_{\mathbf{y}} \Psi^0 = \frac{2FC_b}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi^0}{RT}\right) & \text{em } Y_f \\
 \nabla_{\mathbf{y}} \Psi^0 \cdot \mathbf{n} = \frac{\sigma^0}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} & \text{sobre } \partial Y_{sf}
 \end{array} \right. \tag{4-105}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 \nabla_{\mathbf{y}} \cdot (\mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y (\mathbf{u}_\pi^1)) = 0 & \text{em } Y_s \\
 (\mathbf{c}_s \boldsymbol{\mathcal{E}}_y (\mathbf{u}_\pi^1)) \mathbf{n} = -\boldsymbol{\Pi}_d^0 \mathbf{n} & \text{sobre } \partial Y_{sf}
 \end{array} \right. \tag{4-106}$$

$$\begin{aligned}
 \pi^0 &= 2RTC_b \left[\cosh\left(\frac{F\Psi^0}{RT}\right) - 1 \right] \\
 \boldsymbol{\tau}_M^0 &= \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0}{2} \left(2\mathbf{E}^0 \otimes \mathbf{E}^0 - E^{0^2} \mathbf{I} \right) \\
 \mathbf{E}^0 &= -\nabla_{\mathbf{y}} \Psi^0
 \end{aligned} \tag{4-107}$$

$$\boldsymbol{\Pi}_d^0 = \pi^0 \mathbf{I} - \boldsymbol{\tau}_M^0$$

$$\mathbf{v}_s^0 = \frac{\partial \mathbf{u}^0}{\partial t}$$

$$\rho_s^0 = \rho_{s_0} + \beta K (\nabla_x \mathbf{u}^0 + \nabla_y \mathbf{u}^1)$$

onde \mathbf{u}^1 é dado pela equação (4-92) através da solução dos problemas de fechamento (4-93)-(4-95) e σ^0 e C_b são dados por:

$$C_b = C_{Na_b} + C_{H_b} \tag{4-108}$$

$$\sigma^0 = -\frac{FCTC}{A_s} \left[\frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}) \exp\left(\frac{-F\zeta^0}{RT}\right)} \right] \quad (4-109)$$

4.3.2.7

Particularização do modelo para placas planas paralelas

Para a modelagem do inchamento macroscópico da resina, consideramos a microestrutura composta por placas planas paralelas longas de espessura δ , e separadas igualmente por uma distancia $2H$ correspondente ao tamanho de poro como descrito na Figura 4.5. Consideramos o espaço poroso da resina preenchido por uma solução aquosa eletrolítica contendo os íons monovalentes H^+ , Na^+ , Cl^- e OH^- . Assumimos a carga, devido à desprotonação do grupo funcional carboxila ($RCOO^-$), uniformemente distribuída na superfície plana da resina. Tal distribuição de carga gera o potencial elétrico da camada dupla que varia na direção ortogonal às placas que delimitam o espaço poroso do polímero.

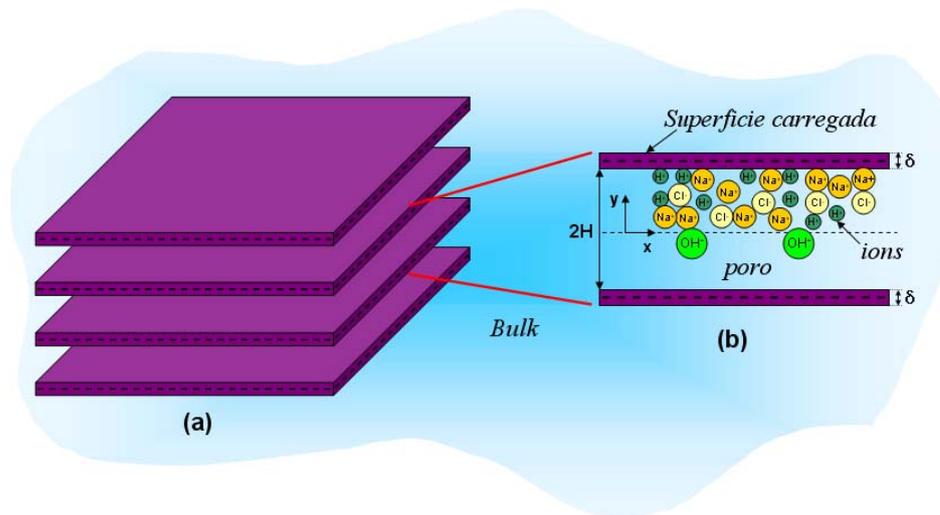


Figura 4.5: Modelo de Placas planas paralelas na escala: (a) macroscópica e (b) microscópica.

Nesta geometria a microporosidade ϕ_f dada pela razão entre o volume do fluido e o volume total é reescrita em função de H e δ na forma:

$$\phi_f = \frac{V_f}{V_T} = \frac{H}{H + \delta} \quad (4-110)$$

Explorando a simetria da microestrutura adotada resolvemos o problema de Poisson-Boltzmann na metade do domínio do fluido Y_f , desde $y=0$ até a interface sólido-fluido em $y=H$ como ilustrado na figura a seguir.

Assumindo a hipótese de placas planas paralelas, reescrevemos os problemas de célula (4-103)-(4-109) na forma unidimensional considerando apenas as componentes na direção y ortogonal às placas temos então:

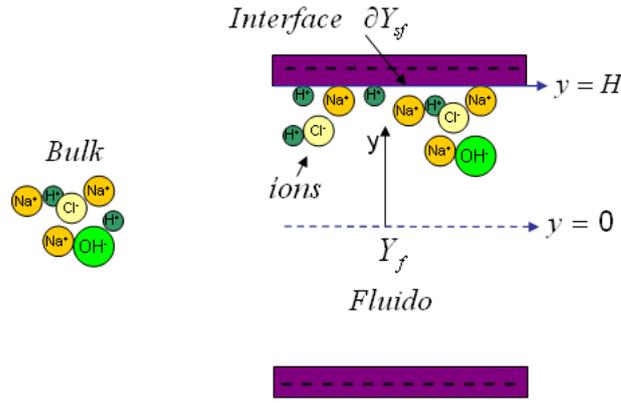


Figura 4.6: Microestrutura da célula periódica em forma de placas planas paralelas.

$$\frac{d\sigma_{T_y}^0}{dx} = 0$$

$$\sigma_{T_y}^0 = -\alpha_y p_b + C_{s_y} \frac{du_y^0}{dx} - \Pi_y^0 \quad (4-111)$$

$$\frac{\partial \langle \rho_s^0 \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \langle \rho_s^0 v_{s_y}^0 \rangle = 0$$

onde $\sigma_{T_y}^0$, u_y^0 , $v_{s_y}^0$ são respectivamente as componentes do tensor total das tensões macroscópicas, do campo de deslocamento e da velocidade do sólido na direção ortogonal às placas. Por sua vez, as componentes ortogonais do coeficiente de Biot, do tensor elástico macroscópico, do tensor eletroquímico, da velocidade e densidade do sólido α_y , C_{s_y} , Π_y^0 , $v_{s_y}^0$, ρ_s^0 são dadas por:

$$\alpha_y = \phi_f - \left\langle c_{s_y} \frac{dF(y)}{dy} \right\rangle$$

$$C_{s_y} = \left\langle c_{s_y} \left(1 + \frac{dG(y)}{dy} \right) \right\rangle$$

$$\Pi_y^0 = \langle \Pi_{d_y}^0 \rangle + \phi_s \Pi_{S_y}^0$$

$$\Pi_{S_y}^0 = - \left\langle c_{s_y} \frac{du_{\pi_y}^1}{dy} \right\rangle^s \quad (4-112)$$

$$v_{s_y}^0 = \frac{\partial u_y^0}{\partial t}$$

$$\rho_s^0 = \rho_{s_0} + \beta K \left(\frac{du_y^0}{dx} + \frac{du_y^1}{dy} \right)$$

Com as variáveis $\Psi^0, E_y^0, \Pi_{d_y}^0, u_{\pi_y}^1$ representadas na microescala por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 \Psi^0}{dy^2} = \frac{2FC_b}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi^0}{RT}\right) \quad \text{em } Y_f \\ \frac{d\Psi^0}{dy} = 0 \quad \text{em } y = 0 \\ \frac{d\Psi^0}{dy} = \frac{\sigma^0}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \quad \text{em } y = H \end{array} \right. \quad (4-113)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dy} \left(c_{s_y} \frac{du_{\pi_y}^1}{dy} \right) = 0 \quad \text{em } Y_s \\ c_{s_y} \frac{du_{\pi_y}^1}{dy} = -\Pi_{d_y}^0 \quad \text{em } y = H \end{array} \right. \quad (4-114)$$

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

$$\tau_{M_y}^0 = \frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0}{2} (E_y^0)^2 \quad (4-115)$$

$$E_y^0 = -\frac{d\Psi}{dy}$$

$$\Pi_{d_y}^0 = \pi^0 - \tau_{M_y}^0$$

Com σ^0 e C_b dados por:

$$C_b = C_{Na_b} + C_{H_b}$$

$$\sigma^0 = -\frac{FCTC}{As} \left[\frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1 K_2 C_{Na_b}) \exp\left(\frac{-F\zeta^0}{RT}\right)} \right] \quad (4-116)$$

Assumindo as placas incompressíveis, o módulo de compressibilidade $K_s \gg 1$, de maneira que $\beta = 1/K_s = 0$ e por tanto da equação (4-112f) temos que $\rho_s^0 = \rho_{s_0} \approx cte$. Partindo desta hipótese reescrevemos a equação (4-111c) na forma:

$$\frac{\partial \langle 1 \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle v_{s_y}^0 \rangle}{\partial x} = 0 \quad (4-117)$$

Inserindo (4-112e) em (4-117) e tomando a média volumétrica no sólido temos:

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial t} + \phi_s \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{du_y^0}{dt} \right) = 0 \quad (4-118)$$

A equação (4-118) pode ser reescrita em função da porosidade do fluido ($\phi_s = 1 - \phi_f$) como segue:

$$\frac{d\phi_f}{dt} = (1 - \phi_f) \frac{d}{dt} \left(\frac{du_y^0}{dx} \right) \quad (4-119)$$

Finalmente, integrando a equação diferencial (4-119) desde um estado de referência ϕ_0 onde $\mathbf{u}_0=0$, obtemos a expressão macroscópica para a deformação do polímero na forma:

$$\frac{du_y^0}{dx} = -\ln \left(\frac{1 - \phi_f}{1 - \phi_0} \right) \quad (4-120)$$

Recapitulando a hipótese de sólido incompressível a solução do problema de fechamento (4-93) unidimensional é simplesmente [145, 152]:

$$c_{s_y} \frac{dF(y)}{dy} = -1 \quad (4-121)$$

De forma que aplicando a média volumétrica no sólido no resultado (4-121) temos:

$$\left\langle c_{s_y} \frac{dF(y)}{dy} \right\rangle = -\phi_s \quad (4-122)$$

Substituindo (4-122) em (4-112a) e expressando a fração do sólido em termos da microporosidade ϕ_f obtemos o valor da componente ortogonal do coeficiente de Biot:

$$\begin{aligned} \alpha_y &= \phi_f + (1 - \phi_f) \\ \alpha_y &= 1 \end{aligned} \quad (4-123)$$

Postulamos que existe um plano paralelo às placas onde a fase sólida é conexas com um módulo de elasticidade $C_s = E_s$. Partindo dessa consideração,

fazendo uso da equação (4-120) e denotando $\sigma_{e_y}^0$ a força elástica restauradora da resina, a parcela elástica da equação (4-111b) pode ser representada por:

$$\sigma_{e_y}^0 = C_{s_y} \frac{du_y^0}{dx} = -E_s \ln \left(\frac{1 - \phi_f}{1 - \phi_0} \right) \quad (4-124)$$

Pela condição de equilíbrio mecânico (4-111a) assumimos que sobre as partículas é exercida uma tensão constante na direção ortogonal às placas $\sigma_{T_y}^0 = P = cte$. Partindo de tal consideração e inserindo (4-123b) e (4-124) na equação (4-111b) temos:

$$\sigma_{T_y}^0 = -p_b + \sigma_{e_y}^0 - \Pi_y^0 = P \quad (4-125)$$

Inserindo (4-115c)-(4-115e) em (4-115f) expressamos a componente ortogonal da pressão de disjunção em função do potencial elétrico na forma:

$$\Pi_{d_y}^0 = \underbrace{2RTC_b \left[\cosh \left(\frac{F\Psi^0}{RT} \right) - 1 \right]}_{\text{Força Osmótica}} - \underbrace{\frac{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0}{2} \left(\frac{-d\Psi^0}{dy} \right)^2}_{\text{Força Elétrica}} \quad (4-126)$$

Na equação (4-126) podemos desenvolver o termo correspondente à força elétrica na camada difusa multiplicando (4-115a) por $d\Psi^0/dy$, e integrando desde a linha de simetria (ver Figura 4.6) até um ponto de potencial Ψ^0 para obter:

$$\left(\frac{d\Psi^0}{dy} \right)^2 = \frac{4RTC_b}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \left[\cosh \left(\frac{F\Psi^0}{RT} \right) - \cosh \left(\frac{F\Psi_0^0}{RT} \right) \right] \quad (4-127)$$

Inserindo (4-127) em (4-126), obtemos a expressão final para $\Pi_{d_y}^0$:

$$\Pi_{d_y}^0 = 2RTC_b \left[\cosh \left(\frac{F\Psi_0^0}{RT} \right) - 1 \right] \quad (4-128)$$

Como $\Pi_{d_y}^0$ depende apenas da concentração do *bulk* e do potencial na linha de simetria entre as placas, a pressão de disjunção na microescala não muda com y ($\Pi_{d_y}^0 = cte$). Além disto a solução do problema de elasticidade unidimensional (4-114) é simplesmente:

$$c_{s_y} \frac{du_{\pi_y}^1}{dy} = -\Pi_{d_y}^0 \quad (4-129)$$

Usando o resultado (4-129) em (4-112d) obtemos a representação para a componente ortogonal do tensor das tensões no sólido na macroescala:

$$\Pi_{S_y}^0 = \Pi_{d_y}^0 \quad (4-130)$$

O resultado (4-130) reproduz a hipótese de Derjaguin [153], na qual para o caso de células periódicas constituídas por um arranjo de placas planas paralelas, o tensor das tensões no sólido é a média do tensor de disjunção aplicado sobre a fase sólida. Inserindo (4-130) em (4-112c) obtemos:

$$\Pi_y^0 = \phi_f \Pi_{d_y}^0 + (1 - \phi_f) \Pi_{d_y}^0 \quad (4-131)$$

a igualdade (4-131) conduz a:

$$\Pi_y^0 = \Pi_{d_y}^0 \quad (4-132)$$

Finalmente, inserindo (4-132) em (4-125) obtemos a equação constitutiva para o inchamento macroscópico unidimensional da resina:

$$-p_b + \sigma_{e_y}^0 - \Pi_{d_y}^0 = P \quad (4-133)$$

4.3.2.8

Resumo do Modelo de duas escalas unidimensional

No arranjo de placas planas paralelas, a solução do modelo unidimensional de duas escalas consiste em dado $\{p_b, P, C_{H_b}, C_{Na_b}, K_1, K_2, CTC, \phi_0, E_s, As, \delta, H\}$ calcular as variáveis $\{\Psi^0, \phi_f, \Pi_{d_y}^0, \sigma_{e_y}^0\}$ satisfazendo o seguinte sistema de equações unidimensionais:

$$\begin{aligned} -p_b + \sigma_{e_y}^0 - \Pi_{d_y}^0 &= P \\ \sigma_{e_y}^0 &= -E_s \ln \left(\frac{1 - \phi_f}{1 - \phi_0} \right) \\ \Pi_{d_y}^0 &= 2RTC_b \left[\cosh \left(\frac{F\Psi_0^0}{RT} \right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (4-134)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\Psi^0}{dy^2} = \frac{2FC_b}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \sinh\left(\frac{F\Psi^0}{RT}\right) \\ \frac{d\Psi^0}{dy} = 0 \quad \text{em } y = 0 \\ \frac{d\Psi}{dy} = \frac{\sigma^0}{\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0} \quad \text{em } y = H \end{array} \right. \quad (4-135)$$

Onde C_b , ϕ_f e σ são dadas por:

$$C_b = C_{H_b} + C_{Na_b}$$

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

(4-136)

$$\sigma = -\frac{FCTC}{As} \left[\frac{K_1}{K_1 + (C_{H_b} + K_1K_2C_{Na_b}) \exp\left(-\frac{F\zeta^0}{RT}\right)} \right]$$