

Modelagem Computacional Multi-Escala de Fenômenos Eletrocinéticos em Meios Porosos Argilosos Carregados Eletricamente

July H. S. Mariano¹, Sidarta Lima¹,

Eduardo Rangel Gomes¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte – DMAT/UFRN
Av. Senador Salgado Filho s/nº, 59078–970, Natal, RN,
E-mail: sidarta@ccet.ufrn.br.

5 de maio de 2014

Palavras-chave: *Modelagem Multiescala, Teoria da Camada Dupla, Eletroquímica, Homogeneização, Self-Consistent, Elementos Finitos, Eletroremediação.*

Resumo: *Neste trabalho de pesquisa propomos uma modelagem matemática e computacional em três escalas de fenômenos eletrocinéticos de solos argilosos carregados eletricamente. O sistema de equações microscópico que governa o acoplamento hidro-eletroquímico é derivado na escala macroscópica utilizando a técnica de homogeneização de estruturas periódicas. O sistema de equações na escala de Darcy não linear é discretizado utilizando o método de elementos finitos. Diferentemente dos resultados obtidos por (Cirilo, 2013), neste trabalho propomos a utilização do método de Newton-Raphson para a discretização das equações e a utilização do método self-consistent para a derivação dos parâmetros efetivos em geometrias mais complexas. As soluções numéricas permitem descrever o processo de eletroremediação de solos argilosos.*

1 Introdução

Neste trabalho de pesquisa propomos uma modelagem computacional multiescala com o intuito de simular o acoplamento hidro-eletroquímico em meios porosos argilosos utilizando a técnica multiescala de homogeneização de estruturas periódicas e o método self-consistent [1][3][4][5]. A fase sólida consiste de partículas da argila e os poros preenchidos por uma solução contendo quatro solutos iônicos (Na^+ , H^+ , Cl^- , OH^-). Na escala microscópica, o movimento da solução eletrolítica é governado pelo problema de Stokes enquanto que o transporte dos solutos iônicos modelados utilizando equações do tipo Nernst-Planck. O modelo matemático microscópico/nanoscópico é derivado na escala de Darcy utilizando a técnica de homogeneização de estruturas periódicas [4][5]. O sistema de equações macroscópico é suplementado por condições de contorno do tipo Dirichlet e as soluções numéricas do modelo não linear são obtidas utilizando o método de elementos finitos [6]. O modelo matemático/numérico permite simular o processo de eletroremediação de solos argilosos.

2 Modelo Microscópico

Consideramos o domínio microscópico um meio bifásico $\Omega = \Omega_s \cup \Omega_f \subset \mathbb{R}^3$ onde Ω_s é a fase sólida carregada eletricamente e Ω_f os poros preenchidos por uma solução aquosa com Γ_{fs} a interface

fluido/sólido. O escoamento lento do fluido nos poros é governado pelo clássico problema de Stokes

$$\begin{cases} \mu \Delta \mathbf{v} - \nabla p = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \end{cases} \quad \text{em } \Omega_f \quad (1)$$

onde μ é a viscosidade do fluido, \mathbf{v} o campo de velocidade e p a pressão termodinâmica. Denotando C_{ib} com ($i = Na^+, H^+, Cl^-, OH^-$) a concentração das espécies no domínio microscópico, o transporte dos solutos iônicos é dado pelas equações de Nernst-Planck

$$\frac{\partial C_{Nab^+}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{Nab^+} \mathbf{v}) - \nabla \cdot [D_{Na^+} (\nabla C_{Nab^+} + C_{Nab^+} \nabla \bar{\phi})] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_{Hb^+}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{Hb^+} \mathbf{v}) - \nabla \cdot [D_{H^+} (\nabla C_{Hb^+} + C_{Hb^+} \nabla \bar{\phi})] + \dot{m} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{Clb^-}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{Clb^-} \mathbf{v}) - \nabla \cdot [D_{Cl^-} (\nabla C_{Clb^-} - C_{Clb^-} \nabla \bar{\phi})] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{OHb^-}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{OHb^-} \mathbf{v}) - \nabla \cdot [D_{OH^-} (\nabla C_{OHb^-} - C_{OHb^-} \nabla \bar{\phi})] + \dot{m} = 0 \quad (5)$$

em Ω_f ,

onde D_i é o coeficiente de difusão das espécies, $\bar{\phi} = F\phi/RT$ o potencial elétrico adimensional com $\{F, R, T\}$ a constante de Faraday, constante universal dos gases ideais e temperatura. Além disso, \dot{m} denota o termo de fonte que descreve a produção dos íons H^+ e OH^- devido a eletrólise da água. Para o fechamento do sistema de equações microscópico consideramos a condição de eletroneutralidade e o produto iônico da água dados na forma

$$C_{Nab^+} + C_{Hb^+} = C_{Clb^-} + C_{OHb^-} = C_b \quad (6)$$

$$C_{Hb^+} C_{OHb^-} = K_W \quad (7)$$

onde $K_W = 10^{-14}(\text{mol/l})^2$ é o produto iônico da água.

Fazendo uso do produto iônico da água (7) obtemos a equação do pH dada pela subtração das equações (3)–(5). Além disso, utilizando a condição da eletroneutralidade (6), a equação para o potencial elétrico é obtida pela subtração das equações dos cátions e ânions. Dessa forma, o sistema de equações microscópico é reescrito na seguinte forma

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \\ \mu \Delta \mathbf{v} - \nabla p = 0 \\ \frac{\partial C_{Nab^+}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{Nab^+} \mathbf{v}) - \nabla \cdot [D_{Na^+} (\nabla C_{Nab^+} + C_{Nab^+} \nabla \bar{\phi})] = 0 \\ \frac{\partial (\Theta C_{Hb^+})}{\partial t} + \nabla \cdot (\Theta C_{Hb^+} \mathbf{v}) - \nabla \cdot [\hat{D}_H (\nabla C_{Hb^+} + C_{Hb^+} \nabla \bar{\phi})] = 0 \\ \nabla \cdot (A \nabla C_{Nab^+} + B \nabla C_{Hb^+} + C \nabla \bar{\phi}) = 0 \end{cases} \quad \text{em } \Omega_f \quad (8)$$

com

$$\begin{aligned} \Theta &:= 1 - \frac{K_W}{C_{Hb^+}^2} & \hat{D}_H &:= D_{H^+} + \frac{D_{OH^-} K_W}{C_{Hb^+}^2} & A &:= F(D_{Na^+} - D_{Cl^-}) \\ B &:= F \left[D_{H^+} - D_{Cl^-} + \frac{(D_{OH^-} - D_{Cl^-}) K_W}{C_{Hb^+}^2} \right] \\ C &:= F \left[(D_{Na^+} + D_{Cl^-}) C_{Nab^+} + (D_{H^+} + D_{Cl^-}) C_{Hb^+} + \frac{(D_{OH^-} - D_{Cl^-}) K_W}{C_{Hb^+}} \right] \end{aligned}$$

Para o sistema hidrodinâmico consideramos uma condição de deslizamento do campo de velocidade dada pela equação de Helmholtz-Smoluchowsky dada por [3] [6]

$$\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\tau} = \frac{\tilde{\epsilon}_0 \tilde{\epsilon}_r \zeta}{\mu} \nabla \phi \cdot \boldsymbol{\tau} \quad \text{sobre } \Gamma_{fs} \quad (9)$$

onde $\tilde{\epsilon}_0$ a permissividade do vácuo, $\tilde{\epsilon}_r$ a constante dielétrica do meio e ζ o potencial elétrico na superfície da partícula sólida. Além disso, para o transporte das espécies, assumimos condições de Newman não homogênea para a componente normal do fluxo eletrodifusivo dos íons

$$\begin{cases} -D_{Na^+} (\nabla C_{Nab^+} + C_{Nab^+} \nabla \bar{\phi}) \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial \Gamma_{Na^+}}{\partial t} \\ -\hat{D}_H (\nabla C_{Hb^+} + C_{Hb^+} \nabla \bar{\phi}) \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial}{\partial t} (\gamma_{H^+} + \Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \\ (A \nabla C_{Nab^+} + B \nabla C_{Hb^+} + C \nabla \bar{\phi}) \cdot \mathbf{n} = 0 \end{cases} \quad \text{sobre } \Gamma_{fs} \quad (10)$$

onde o termo Γ_i com $(i = Na^+, H^+, Cl^-, OH^-)$ é a adsorção elétrica dos íons na camada dupla e γ_{H^+} representa a adsorção química derivado na modelagem nanoscópica do problema na seguinte forma [3]

$$\begin{aligned} \Gamma_{i\pm} &= 2C_{ib}L_D \left[\exp\left(\mp \frac{F\zeta}{RT}\right) - 1 \right] \\ \gamma_{H^+} &= \frac{\Gamma_{max}}{2} \left(\frac{K_1 C_{H_0^+} - 1}{K_1 C_{H_0^+} + 1} \right) \end{aligned}$$

onde L_D é o comprimento de Debye, ζ é o potencial zeta, Γ_{max} é a densidade máxima de sítios disponíveis para a protonação/deprotonação e K_1 é constante de equilíbrio da reação química.

Denotando $\bar{\Omega}_Z$ o domínio nanoscópico consistindo de uma fina camada na interface fluido/sólido, realizando um procedimento de downscaling, a equação de Poisson-Boltzmann dada na forma

$$\begin{cases} \tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 \Delta \varphi = 2FC_b \sinh\left(\frac{F\varphi}{RT}\right) & \text{em } \bar{\Omega}_Z \\ \tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 \nabla \varphi \cdot \mathbf{n} = \sqrt{8\tilde{\epsilon}\tilde{\epsilon}_0 RT C_b} \sinh\left(\frac{F\zeta}{RT}\right) & \text{sobre } \Gamma_{fs} \end{cases} \quad (11)$$

onde $C_b = C_{Nab^+} + C_{Hb^+}$ é a concentração do bulk, φ o potencial elétrico com $\zeta = \varphi|_{\Gamma_{fs}}$ [2, 3].

3 Modelo Macroscópico

Aplicando o procedimento formal de homogeneização de estruturas periódicas ao modelo na escala do poro (8)-(11) deduzimos as equações na escala de Darcy na forma [2][5]

$$\begin{cases} \nabla \cdot \mathbf{V}_D = \nabla \cdot (-\mathbf{K}_P \nabla p - \mathbf{K}_E \nabla \phi) = 0 \\ \frac{\partial (R_N C_{Nab^+})}{\partial t} + \nabla \cdot [C_{Nab^+} \mathbf{V}_D - \mathbf{D}_{Na^+}^{eff} (\nabla C_{Nab^+} + C_{Nab^+} \nabla \bar{\phi})] = 0 \\ \frac{\partial (R_H C_{Hb^+})}{\partial t} + \nabla \cdot [\Theta C_{Hb^+} \mathbf{V}_D - \hat{\mathbf{D}}_{H^+}^{eff} (\nabla C_{Hb^+} + C_{Hb^+} \nabla \bar{\phi})] = 0 \\ \nabla \cdot (\mathbf{A}^{eff} \nabla C_{Nab^+} + \mathbf{B}^{eff} \nabla C_{Hb^+} + \mathbf{C}^{eff} \nabla \bar{\phi}) = 0 \end{cases} \quad (12)$$

onde \mathbf{V}_D é a velocidade de Darcy e os parâmetro efetivos dados pelos problemas de fechamento na escala microscópica

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_E &= \frac{\tilde{\epsilon}_0 \tilde{\epsilon}_r \zeta}{\mu} \langle \mathbf{I} + \nabla_y \mathbf{f} \rangle & \hat{\mathbf{D}}_{H^+}^{eff} &= \hat{D}_{H^+} \langle \mathbf{I} + \nabla_y \mathbf{f} \rangle & \mathbf{D}_{Na^+}^{eff} &= D_{Na^+} \langle \mathbf{I} + \nabla_y \mathbf{f} \rangle \\ \mathbf{K}_P &= \frac{1}{\mu} \langle \kappa_p \rangle & R_H &= \eta \Theta^0 + \langle \frac{\partial}{\partial C_{Hb^+}} (\gamma_{H^+} + \Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) \rangle_{fs} & R_N &= \eta + \langle \frac{\partial \Gamma_{Na^+}}{\partial C_{Nab^+}} \rangle_{fs} \\ \mathbf{A}^{eff} &= A \langle \mathbf{I} + \nabla_y \mathbf{f} \rangle & \mathbf{B}^{eff} &= B \langle \mathbf{I} + \nabla_y \mathbf{f} \rangle & \mathbf{C}^{eff} &= C \langle \mathbf{I} + \nabla_y \mathbf{f} \rangle \end{aligned}$$

com η a porosidade do meio e $\{\kappa_p, f\}$ funções características [3]. Para uma geometria de placas planas paralelas [2][6] a solução dos parâmetros efetivos acima são dadas na forma

$$\begin{aligned}
 K_E^{eff} &= -\frac{\eta \epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\mu_f} & K_P^{eff} &= \frac{H^3}{3(H + \delta) \mu_f} & \widehat{D}_{H^+}^{eff} &= \eta \left(D_{H^+} + \frac{D_{OH^-} K_W}{C_{Hb^+}^2} \right) \\
 D_{Na^+}^{eff} &= \eta D_{Na^+} & A^{eff} &= F\eta (D_{Na^+} - D_{Cl^-}) & R_H &= \frac{H\Theta + \beta}{H + \delta} & R_N &= \frac{H + \alpha}{H + \delta} \\
 B^{eff} &= F\eta \left[D_{H^+} - D_{Cl^-} + \frac{(D_{OH^-} - D_{Cl^-}) K_W}{C_{Hb^+}^2} \right] \\
 C^{eff} &= F\eta \left[(D_{Na^+} + D_{Cl^-}) C_{Nab^+} + (D_{H^+} + D_{Cl^-}) C_{Hb^+} + \frac{(D_{OH^-} - D_{Cl^-}) K_W}{C_{Hb^+}} \right]
 \end{aligned}$$

onde $\alpha := \partial \Gamma_{Na^+} / \partial C_{Nab^+}$ e $\beta := \partial (\gamma_{H^+} + \Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) / \partial C_{Hb^+}$.

4 Aplicação à Descontaminação de Solos

Para a obtenção da solução do modelo, o sistema de equações (12) é suplementado por condições de contorno de Dirichlet na fronteira macroscópica. O sistema de equações macroscópico unidimensional é linearizado via método de Newton-Raphson e discretizado utilizando o método dos elementos finitos [6]. Nas figuras (1)–(2) traçamos os perfis da concentração de sódio e do pH considerando um concentração inicial de sódio $C_{Nab} = 10 \text{ mol/m}^3$ e $pH = 7.0$, bem como os valores $C_{Nab}(0) = 10 \text{ mol/m}^3$, $C_{Nab}(L) = 1 \text{ mol/m}^3$ e $pH = 7.0$ nos eletrodos. Observando o comportamento do pH constatamos que o regime estacionário é obtido onde a amostra atinge o patamar $pH = 7.7$. Respectivamente temos nas figuras (3)–(4) as curvas para a concentração de sódio e do pH considerando um concentração inicial de sódio $C_{Nab} = 1 \text{ mol/m}^3$ e $pH = 4.0$, bem como os valores $C_{Nab}(0) = 10 \text{ mol/m}^3$, $C_{Nab}(L) = 1 \text{ mol/m}^3$ e $pH = 4.0$ nos eletrodos. Observando o comportamento do pH constatamos que o regime estacionário é obtido onde a amostra atinge o patamar $pH = 4.4$.

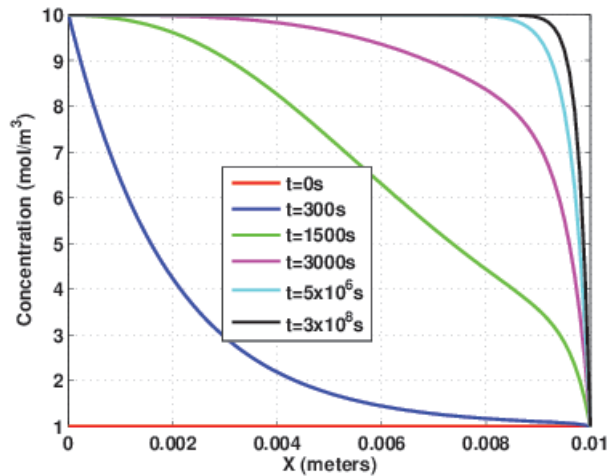


Figura 1: Evolução da concentração em função da coordenada espacial.

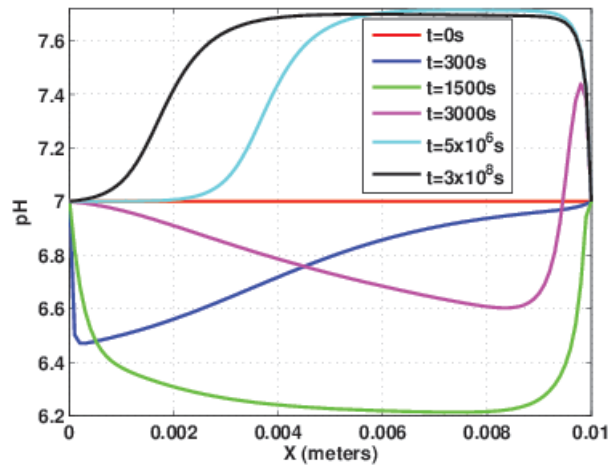


Figura 2: Evolução do pH em função da coordenada espacial.

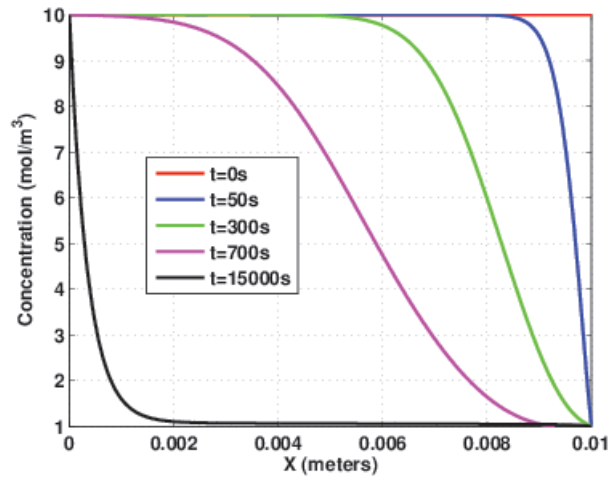


Figura 3: Evolução da concentração em função da coordenada espacial.

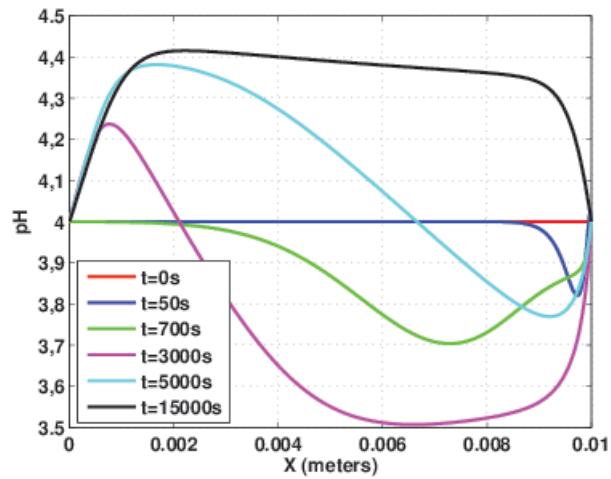


Figura 4: Evolução do pH em função da coordenada espacial.

5 Conclusão

Neste trabalho desenvolvemos a modelagem multi-escala do acoplamento hidro-eletrquímico em meios porosos argilosos carregados eletricamente. Na microescala postulamos as equações da hidrodinâmica e do transporte dos íons considerando o meio poroso rígido e fluido incompressível. Em seguida, adotamos um procedimento de downscaling para descrever o que ocorre na dupla camada elétrica com o objetivo de derivar as leis constitutivas para a adsorção eletrquímica na interface fluido/sólido. De posse do modelo micro/nanoscópio, adotamos a técnica multiescala de homogeneização para derivar o modelo na escala de Darcy. O modelo macroscópico foi suplementado com condições de contorno de Dirichlet e soluções numéricas derivadas a partir do método de elementos finitos com o método de Newton-Raphson. As soluções numéricas permitem descrever o processo de eletroremediação de solos argilosos.

Referências

- [1] Alshawabkeh AN, Acar YB, Electrokinetic remediation: theoretical model. *J Geotech Eng*, 122:186–196 (1996)
- [2] Lima, S.A., Murad, M. A., Moyne, C. and Stemmelen, D., A three scale model of pH-dependent steady flows in 1:1 clays, *Acta Geotechnica* vol. 3, pp. 153174 (2008)
- [3] Lima, S.A., Murad, M. A., Moyne, C. and Stemmelen, D. and Boutin C., A Three-Scale Model of *pH*-dependent flows and Ion Transport with Equilibrium Adsorption in Kaolinite Clays I and II. *Transport in Porous Media* (2010) 85:23–44
- [4] Auriault, J. L., Boutin, C., Geindreau, C., Homogenization of Coupled Phenomena in Heterogeneous Porous Media, John Wiley & Sons (2009).
- [5] Sanchez-Palencia, E.: Non-Homogeneous Media and Vibration Theory, Lectures Notes in Physics, Springer Verlag (1980).
- [6] Igreja, I., Modelos Multi-escala Localmente Perturbativos para o Transporte de Solutos Iônicos em Meios Porosos Argilosos, Dissertação de Mestrado, LNCC (2010).
- [7] CIRILO, Aldemir; LIMA, Sidarta. Modelagem Multi-Escala de Fenômenos Eletrquímicos em Meios Porosos Argilosos.