

Modelagem do escoamento de ions em meios porosos unidimensionais: resultados de uma aplicação na área de biomateriais

Aline de L. Guedes

alguedes@iprj.uerj.br

Ivan Napoleão Bastos

inbastos@iprj.uerj.br

Gustavo Mendes Platt

gmplatt@iprj.uerj.br

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Instituto Politécnico –
Departamento de Pós-graduação em Modelagem Computacional –
28630-050 – Nova Friburgo, RJ, Brasil

Resumo: *O objetivo deste trabalho consiste em apresentar os resultados numéricos de uma formulação computacional e matemática, implementada em Matlab 7, para a convecção, difusão e eletromigração de componentes químicos iônicos em meios porosos unidimensionais. Foram utilizadas equações diferenciais parciais do tipo convecção-difusão para modelar o fenômeno proposto, que consiste em prever a formação de fosfatos de interesse biomédico (por exemplo, hidroxiapatita e fosfato octalácio) no interior de meios porosos (no caso, titânio poroso imerso numa solução que simula o fluido corpóreo, a SBF simplificada). Desta forma, utilizando a aproximação por diferenças finitas, foi feito um estudo da resolução numérica destas equações diferenciais parciais para em seguida calcular a concentração de cada espécie química i do fluido considerado em função da posição x do meio poroso e do tempo t . Assim, o método empregado mostrou-se capaz de simular o escoamento de misturas iônicas em meios porosos unidimensionais, e com isto, calcular numericamente a concentração de cada espécie química em regime transiente, para amplas faixas de parâmetros e fornecer resultados que permitam, a posteriori, o cálculo de propriedades termodinâmicas para verificar se existem condições de formação de tecido ósseo no interior de um implante poroso no corpo humano.*

1. Introdução

Diversos campos da ciência, como as engenharias, a física e a área biomédica (embora menos estudado, mas muito utilizado) têm mostrado interesse pelo estudo do escoamento de multicomponentes iônicos em meios porosos. Como exemplos, temos o escoamento em rochas-reservatório de petróleo, diagênese de rochas e difusão em biomateriais porosos, conforme Khaled [4], dentre outros fenômenos. Este escoamento geralmente ocorre por ação da convecção (processo de transporte de massa caracterizado pelo movimento de um fluido devido à sua diferença de densidade), difusão (fenômeno de transporte de matéria devido aos movimentos das moléculas de um fluido) e eletroneutralidade (a migração iônica deve ocorrer também para manter a eletroneutralidade da solução).

Este fenômeno necessita de sofisticadas ferramentas matemáticas para seu estudo criterioso, pois os modelos matemáticos que representam estes tipos de escoamentos recaem em sistemas de equações diferenciais parciais de elevado número de variáveis.

Desta forma, verifica-se a necessidade de utilizar a modelagem computacional como ferramenta adequada à otimização da busca das soluções numéricas do problema proposto. Geralmente, a única opção de resolução é o emprego de métodos numéricos desenvolvidos num ambiente computacional, pois, caso contrário, seria impossível ou

mesmo muito caro testar as diferentes soluções possíveis para este fenômeno a partir de modelos experimentais ou por solução analítica, nos raros casos onde existe.

Neste contexto, podemos perceber que a modelagem matemática e computacional do escoamento de multicomponentes iônicos em meios porosos se mostra essencial para o estudo de diversos ramos da engenharia e das ciências em geral, como nos exemplos já citados neste texto. Particularmente, em relação à área de biomateriais, a estrutura matemática e o ferramental computacional desenvolvidos neste trabalho podem ser úteis na previsão de formação de fosfatos de interesse biomédico (por exemplo, a hidroxiapatita e fosfato octacálcico) no interior de meios porosos (no caso deste trabalho, o titânio poroso imerso numa solução que simula o fluido corpóreo, a SBF simplificada). Como o sistema computacional desenvolvido é capaz de prever as concentrações iônicas a qualquer tempo e posição do meio poroso, basta, *a posteriori*, um cálculo de propriedades termodinâmicas para verificar se a solução está supersaturada em relação a fosfatos de cálcio de interesse, que assim indicam a tendência ou não de precipitação, possibilitando condições de formação de tecido ósseo no interior de um implante poroso no corpo humano, conforme Bastos [1].

Neste trabalho será elaborada uma formulação matemática/computacional que seja capaz de calcular as concentrações de n_c espécies químicas escoando num meio poroso unidimensional com porosidade constante (faça $\phi = V_p/V_T$), onde V_p é o volume dos poros e V_T é o volume total. Esse escoamento de íons em meios porosos será modelado por equações diferenciais parciais do tipo convecção-difusão-eletroneutralidade. Em seguida, será particularizado o tratamento matemático e computacional para duas espécies químicas, representando os íons cálcio e fosfato (Ca^{2+} e PO_4^{3-}) em uma solução aquosa que simula o fluido corpóreo, como a SBF simplificada, difundindo-se num meio poroso (como exemplo, o titânio poroso) em um regime transiente. Serão calculadas as concentrações de cada espécie química i do fluido em função da posição x do meio poroso e do tempo t , para posterior análise dos resultados obtidos. Esta particularidade dos resultados mostra uma aplicação deste estudo na área de biomateriais, onde será verificada a tendência ou não da precipitação de fosfatos de interesse, como a hidroxiapatita e analisada a possibilidade da formação de tecido ósseo.

2. Formulação matemática

Para analisar o problema proposto, é necessário um modelo matemático que obtenha a variação da concentração de cada espécie i do fluido considerado com o passar do tempo t em todo o domínio espacial, levando em conta que não haverá troca de massa entre o sólido e o fluido. Assim, a equação de conservação de massa de uma dada espécie i pode ser escrita como segue,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi C_i) + \frac{\partial(C_i v)}{\partial x} + \frac{\partial(J_i)}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

onde: $\frac{\partial}{\partial t}(\phi C_i) \rightarrow$ Variação temporal da porosidade e concentração de cada espécie;

$\frac{\partial(C_i v)}{\partial x} \rightarrow$ Fluxo convectivo (massa que se desloca devido ao campo de velocidade);

$\frac{\partial(J_i)}{\partial x} \rightarrow$ Fluxo difusivo (transporte de massa devido à difusão).

$$\text{Para uma mistura iônica tem-se } J_i = J_i^{\text{difusão molecular}} + J_i^{\text{migração}}, \quad (2)$$

$$\text{com } J_i^{\text{difusão molecular}} = -\phi D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{e } J_i^{\text{migração}} = \phi z_i D_i C_i E^*, \quad (3)$$

onde: $-\phi D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \rightarrow$ Lei de Fick; $D_i =$ Coeficiente de difusão da espécie i ; $z_i =$ Carga elétrica da espécie i ; $E^* =$ Campo elétrico modificado.

Por hipótese, tem-se que a carga total seja nula em cada ponto do escoamento:

$$\sum_{i=1}^{n_c} z_i C_i = 0. \quad (4)$$

Assim, a partir de um tratamento matemático nestas equações acima, chegamos a seguinte a equação diferencial parcial de convecção-difusão, dada por Boudreau [2] :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (C_i v) - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = 0, \forall i = 1, \dots, n_{c-1}, \quad (5)$$

onde

$$v = \frac{v}{\phi} + z_i D_i \frac{\sum_{i=1}^{n_c} z_i D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}}{\sum_{i=1}^{n_c} z_i^2 D_i C_i} \quad (6)$$

$$e C_{n_c} = - \frac{\sum_{i=1}^{n_c-1} z_i C_i}{z_{n_c}}. \quad (7)$$

As variáveis das Eq. (5), Eq. (6) e Eq. (7) são definidas por:

$v =$ velocidade artificial; $v =$ velocidade do eletrólito devido à advecção; $C_i =$ concentração da espécie i ; $n_c =$ número de espécies químicas; $\phi =$ porosidade; $z_i =$ carga elétrica da espécie i ; $D_i =$ coeficiente de difusão da espécie i .

Esta formulação apresenta as seguintes condições iniciais e de contorno:

Condições iniciais:

$$C_i(x, t = 0) = C_0, \forall x \in [0, L] e \forall i = 1, \dots, n_{c-1} \quad (8)$$

Condições de contorno:

▪ 1º bloco

$$C_i(x = 0, t) = C_i, \forall t > 0 e \forall i = 1, \dots, n_{c-1} \quad (9)$$

▪ Último bloco

$$\frac{\partial C_i}{\partial x}(x = L, t) = 0, \forall t > 0 e \forall i = 1, \dots, n_{c-1} \quad (10)$$

As variáveis destas condições são definidas por:

$t =$ tempo; $x =$ posição do domínio; $i =$ contador do domínio; $L =$ comprimento do domínio.

3. Resolução numérica

Será feita a discretização das equações diferenciais apresentadas na seção anterior. Foi utilizado o método numérico das diferenças finitas que é um método que se baseia na aproximação de derivadas por diferenças finitas, sendo especialmente útil no caso de equações que representam o comportamento transiente. Esta fórmula de aproximação obtém-se da série de Taylor da função derivada. Esta resolução numérica foi implementada em Matlab 7, licenciado pelo IPRJ-UERJ, para a obtenção dos resultados do problema proposto.

3.1. Equação de Convecção-difusão

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial C_i v}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0. \quad (11)$$

Esta EDP será escrita da seguinte forma: $\frac{\partial C}{\partial t}(x,t) = F(x,t) + G(x,t)$ (12)

onde $F(x,t) = -\frac{\partial(v,C)}{\partial x}$ e $G(x,t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$. (13)

3.2 – Discretização de cada termo da EDP

Considerando também a variação da concentração em função do tempo, temos:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_i^n \approx \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = F_i^n + G_i^n. \text{ Assim, têm-se:} \quad (14)$$

$$C_i^{n+1} = C_i^n + \Delta t (F_i^n + G_i^n), \quad \forall i = 2, \dots, N \text{ e } \forall n = 0, \dots, M, \quad (15)$$

onde F_i^n e G_i^n são representados pela Eq. (13) e i = posição na malha, n = tempo, N = número de blocos da grade, M = número de intervalos de tempo.

Para resolver numericamente o problema proposto, cada termo da Eq. (15) será discretizado, nas seções seguintes, empregando o método das diferenças finitas.

3.3 – Discretização espacial dos termos G_i^n e F_i^n

$$G_i^n \approx \frac{D}{(\Delta x)^2} (C_{i-1}^n - 2C_i^n + C_{i+1}^n) \quad (16)$$

$$F_i^n \approx \frac{1}{\Delta x} \cdot \left[v_{i+\frac{1}{2}}^n \cdot C_{i+\frac{1}{2}}^n - v_{i-\frac{1}{2}}^n \cdot C_{i-\frac{1}{2}}^n \right], \quad (17)$$

Assim, a discretização temporal mostrada na Eq. (16) ficará da seguinte forma:

$$C_i^{n+1} = C_i^n + \Delta t \left(\frac{1}{\Delta x} \left(v_{i-\frac{1}{2}}^n C_{i-\frac{1}{2}}^n - v_{i+\frac{1}{2}}^n C_{i+\frac{1}{2}}^n \right) + \frac{D}{(\Delta x)^2} (C_{i-1}^n - 2C_i^n + C_{i+1}^n) \right), \quad (18)$$

$$C_{i+\frac{1}{2}}^n = C_i^n + \frac{1}{2} \phi \left(r_{i+\frac{1}{2}}^n \right) (C_{i+1}^n - C_i^n), \text{ com } r_{i+\frac{1}{2}}^n = \begin{cases} \bullet \frac{C_i^n - C_{i-1}^n}{C_{i+1}^n - C_i^n}, & \text{se } v_{i+\frac{1}{2}}^n \geq 0 \text{ e } C_{i+1}^n \neq C_i^n \\ \bullet \frac{C_i^n - C_{i-1}^n}{C_{i+1}^n - C_i^n + 10^{-5}}, & \text{se } v_{i+\frac{1}{2}}^n \geq 0 \text{ e } C_{i+1}^n = C_i^n \end{cases} \quad (19)$$

$$C_{i-\frac{1}{2}}^n = C_{i-1}^n + \frac{1}{2} \phi \left(r_{i-\frac{1}{2}}^n \right) (C_i^n - C_{i-1}^n), \text{ com } r_{i-\frac{1}{2}}^n = \begin{cases} \bullet \frac{C_{i-1}^n - C_{i-2}^n}{C_i^n - C_{i-1}^n}, & \text{se } v_{i-\frac{1}{2}}^n \geq 0 \text{ e } C_i^n \neq C_{i-1}^n \\ \bullet \frac{C_{i-1}^n - C_{i-2}^n}{C_i^n - C_{i-1}^n + 10^{-5}}, & \text{se } v_{i-\frac{1}{2}}^n \geq 0 \text{ e } C_i^n = C_{i-1}^n \end{cases} \quad (20)$$

e ϕ é o limitador de fluxo *superbee* (ALHUMAIZI, 2006) apresentado na Eq. (21) dada por $\phi = \max[0, \min(2r, 1), \min(r, 2)]$. (21)

4. Resultados

A partir deste formalismo implementado em linguagem Matlab 7, procedeu-se à etapa de resolução numérica das equações. Foram feitas diversas análises variando parâmetros importantes do fenômeno proposto, com o objetivo de mostrar que não há problemas de estabilidade e nem oscilações numéricas no método. Os resultados estão consistentes com o que se espera fisicamente, ou seja, o aumento do coeficiente de difusão deve implicar em uma “frente” de concentração mais avançada para um mesmo tempo de simulação, e que o aumento da velocidade proporciona um aumento dos efeitos advectivos, conforme Guedes [3].

No presente trabalho, a modelagem computacional foi feita para uma mistura binária (na verdade, pseudo-binária, uma vez que há água presente e, obviamente, também os íons provenientes da dissociação de moléculas de água), com as espécies químicas 1 e 2, cujas concentrações serão denominadas C_1 e C_2 , respectivamente. Desta forma, a formulação matemática apresentada fica particularizada para duas espécies químicas, onde a espécie química 2 tem sua concentração avaliada pela Eq. (22) (de maneira a garantir a eletroneutralidade): $C_2 = -\frac{z_1 C_1}{z_2}$, (22)

onde z_i representa a carga do íon i . Um leitor atento imediatamente reconhecerá a clássica expressão para cálculo das concentrações iônicas na dissolução de um sal com dissociação completa. Fisicamente estas espécies podem ser entendidas como sendo os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} que são os de maior interesse em deposição biomimética.

Para modelar o fenômeno foi utilizada uma solução contendo os íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} , que mimetizam de modo simplificado a solução corpórea (ao menos no que diz respeito às possibilidades de precipitação de fosfatos de cálcio com interesse biomédico). Desta forma, para o cálculo dos coeficientes de difusão (em diluição infinita) destes íons foi utilizada uma fórmula proposta por Boudreau et al (1997), representando as difusividades por meio de uma expressão linear (cujos coeficientes foram obtidos por regressão linear):

$$D = (m_0 + m_1 \cdot \theta) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} , \quad (23)$$

onde m_0 e m_1 são parâmetros estimados (ajuste da reta representadas pela Eq.23) e θ a temperatura em graus centígrados, que foi considerada a temperatura do corpo humano, 37°C.

A Tabela 1 apresenta os valores destas constantes e o coeficiente de difusão gerado pela fórmula proposta, considerando a temperatura em graus Celsius. Para a temperatura de 37°C, o coeficiente de difusão do íon de cálcio é ligeiramente superior ao do fosfato, e além disto o fato da eletroneutralidade ser atuante altera ainda mais a permeação. Alguns parâmetros se mantiveram fixos durante estas análises, pois são parâmetros que não alteram substancialmente os resultados. Esses valores estão apresentados na tabela 2.

Tabela 1: Cálculo do coeficiente de difusão a 37°C (Boudreau (1997))

Íon	m_0	m_1	$D \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
Ca^{2+}	3,60	0,179	$1,0233 \cdot 10^{-5}$
PO_4^{3-}	2,62	0,143	$0,7911 \cdot 10^{-5}$

Tabela 2: Parâmetros fixos

grandeza	Δx (variação do comp. mm)	Δt (variação do tempo em s)	L (comprimento total em mm)	T (tempo total em s)
Valor	0,3	0,05	10	1000

A partir destes dados e alterando parâmetros significativos nas simulações, chegamos aos seguintes resultados numéricos (perfis das concentrações (C) em (g/L) de cada espécie em função da posição (x) em milímetros, para diferentes instantes):

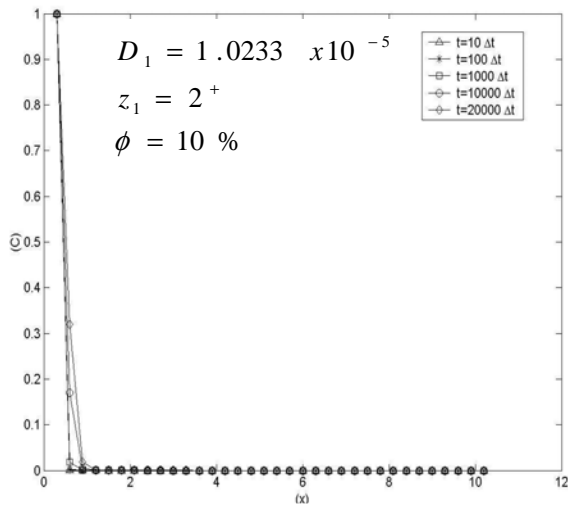


Fig.(1): Concentração espécie 1 e porosidade 10%.

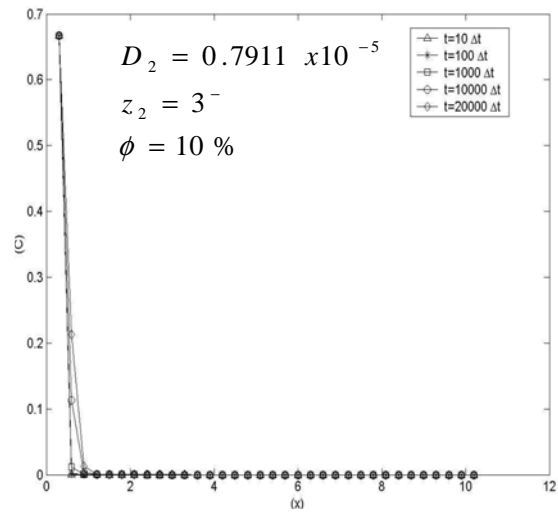


Fig.(2): Concentração espécie 2 e porosidade 10%.

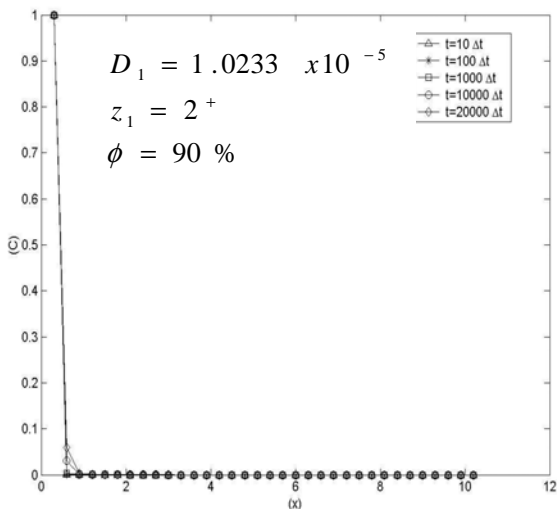


Fig.(3): Concentração espécie 1 e porosidade 90%.

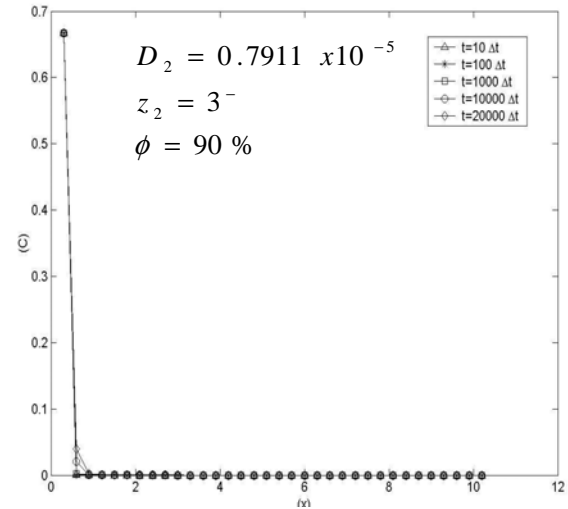


Fig.(4): Concentração espécie 2 e porosidade 90%.

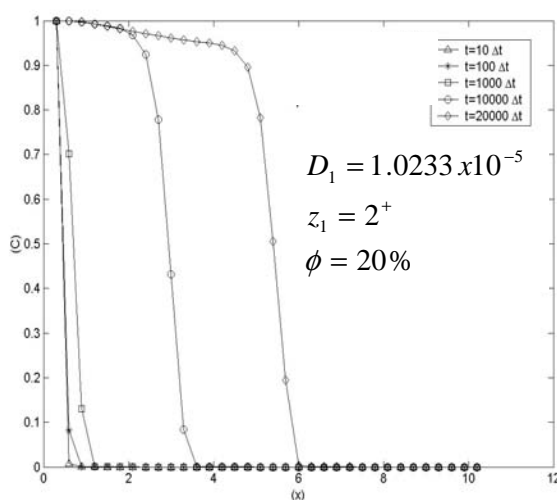


Fig.(5): Concentração espécie 1 e porosidade 20%.

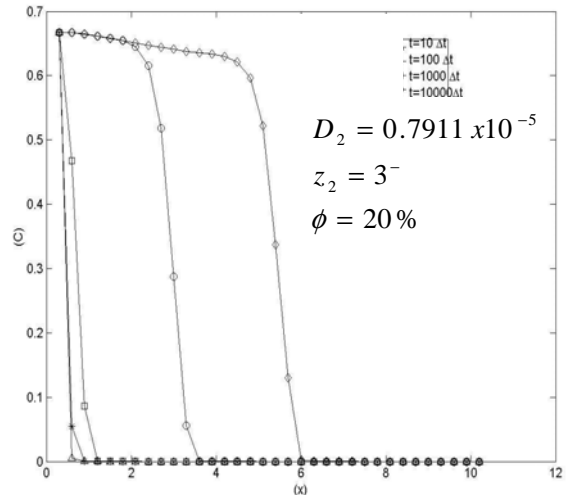


Fig.(6): Concentração espécie 2 e porosidade 20%.

Estes resultados gráficos apresentados nas Fig.(1) a Fig. (4) mostram o efeito das porosidades de 10% e 90%. Uma análise destas figuras permite concluir que a porosidade não parece ser significativa (ao menos na escala de tempo considerada nestas simulações). Ora, isto é fisicamente consistente com um problema onde a advecção não é o fenômeno mais importante, e sim a difusão e a eletroneutralidade. Caso o problema fosse essencialmente advectivo o efeito da variação da porosidade seria observado com maior clareza. Deste resultado conclui-se que o transporte de massa ocorre nos poros, mas não é afetado pela porosidade. Já se considerarmos uma velocidade 100 vezes maior, teremos a frente de concentração avançando, formando uma frente facetada e não na forma de uma cauda, mas com um formato muito mais acentuado, como mostram as Fig. (5) e Fig. (6).

5. Conclusões

Em relação à implementação computacional desenvolvida, pode-se concluir que o simulador desenvolvido apresenta características de flexibilidade, permitindo a alteração de parâmetros da simulação e admite a possibilidade de simulações com maior número de espécies químicas e também que linguagem MATLAB mostrou-se adequada para as simulações, contando com uma estrutura de linguagem de alto nível e capacidade gráfica compatível com as tarefas propostas. Por outro lado, há indícios de que o tempo computacional pode se tornar proibitivo quando da extrapolação para casos bidimensionais ou mesmo com mais espécies químicas.

Em relação às aplicações biomédicas do simulador, podemos concluir que foram produzidos subsídios para a difícil tarefa de determinar a concentração de espécies químicas iônicas no interior de meios porosos, em particular do titânio poroso. Não existem, ao menos do conhecimento do autor deste trabalho, técnicas analíticas para tais determinações, de maneira a validar os dados produzidos ou mesmo para estimar parâmetros do processo e que os íons cálcio e fosfato são representativos das soluções avaliadoras de bioatividade do tipo SBF (Simulated Body Fluid) e suas concentrações/atividades são importantes parâmetros termodinâmicos para a previsão de precipitação de fosfatos de cálcio de interesse biomédico, bem como para a determinação cinética desta possível precipitação.

6. Referências

- [1] Bastos, Ivan Napoleão; PLATT, Gustavo Mendes; ANDRADE, Mônica C.; SADER, Márcia S. ; SOARES, Glória D. Estudo da solução similar à corpórea para revestir biomateriais. In: Encontro de Modelagem Computacional, 7, 2004, Nova Friburgo. Anais. Nova Friburgo: UERJ. Instituto Politécnico, 2004.
- [2] Boudreau Bernard P.; Meysman, Filip J.R.; MIDDELBURG, Jack J.. Multicomponent ionic diffusion in porewaters: coulombic effects revisited. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 222, p. 653–666, 2004.
- [3] Guedes, Aline de L. Modelagem Matemática e Computacional do escoamento de multicomponentes iônicos em meios porosos unidimensionais aplicada aos biomateriais. Dissertação. (Mestrado em Modelagem Computacional). Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. 2008.
- [4] Khaled, A.-R.A.; Vafai, K.. The role of porous media in modeling flow and heat transfer in biological tissues. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 46, p. 4989–5003, 2003.