



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***

MESTRADO EM FÍSICA

Rafael Soares Zola

Estudo de Adsorção-Dessorção: Equação Cinética e
Efeito Memória

Orientador: Luiz Roberto Evangelista

Maringá, 2007

*“Quanto mais fundo seus guerreiros
penetrarem em território hostil, maior
será o espírito deles para lutar;”*

-Sun Tzu.

Sumário

Resumo	4
Agradecimentos	6
1 Introdução	8
Bibliografia	10
2 Conceitos Fundamentais	12
2.1 História	12
2.2 Adsorção - Conceitos Gerais	13
2.2.1 Adsorção Física	15
2.2.2 Adsorção Química	16
2.3 Isotermas de Adsorção	16
2.3.1 A Isoterma de Langmuir	18
2.3.2 A Isoterma de Freundlich	19
2.4 O Fenômeno de Adsorção em Cristais Líquidos	20
2.5 Efeito Dinâmico	22
2.5.1 Equação da Continuidade	22
2.5.2 Equação de Difusão	23
2.5.3 Equação Cinética	24
2.6 Efeito Memória	25
2.6.1 Integrais de Memória	27
Bibliografia	28

3	Adsorção de Partículas Neutras no Meio Nemático: Equação Cinética Usual	31
3.1	Introdução	31
3.2	O Modelo	31
3.2.1	Procedimento de Ortogonalização	36
3.3	Resultados	37
	Bibliografia	39
4	Efeito Memória no Fenômeno de Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras	43
4.1	Introdução	43
4.2	O Modelo	44
4.2.1	Caso Delta	46
4.2.2	Caso Exponencial-Efeito Memória	49
4.2.3	Caso Misto - Adsorção Química e Física Simultaneamente	52
	Bibliografia	55
5	Equação Cinética e Efeito Memória Para Sistemas em Contato com Um Reservatório	58
5.1	Introdução	58
5.2	O Modelo	59
5.3	Processo de Adsorção Física e Adsorção Química	61
5.4	Caso Misto - Confronto Experimental	63
	Bibliografia	66
6	Conclusões	69
A	O Uso da Transformada de Laplace	72
A.1	A Transformada	72
A.1.1	Propriedades da Transformada de Laplace	73
A.2	O Problema da Inversão	74
A.2.1	O Teorema da Convolução	74

A.2.2 A Inversão da Transformada de Laplace por Integrais de Contorno . 75

Resumo

O fenômeno de adsorção-dessorção de partículas neutras em um substrato sólido é estudado para problemas distintos. Este fenômeno é objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa, principalmente por se tratar de um mecanismo que ainda não é totalmente entendido, e em virtude da grande aplicabilidade que encontra em diversos contextos. Neste trabalho, analisamos teoricamente o mecanismo de adsorção-dessorção para três casos: primeiro, estudamos a dinâmica de adsorção em uma amostra em forma de *slab* de espessura d , tal que as duas superfícies limitantes adsorvem a mesma quantidade de partículas de um fluido. Para isto, utilizamos uma equação cinética nas superfícies da amostra. A solução exata para a densidade de partículas adsorvidas, e para a densidade volumétrica, é encontrada em termos de uma série de Fourier. Em seguida, o mesmo tipo de amostra é estudado, mas, desta vez, levando em conta o efeito memória no fenômeno de adsorção-dessorção devido às colisões das partículas com o substrato. O estudo é feito utilizando-se um novo tipo de equação cinética para as superfícies. Esta equação depende da escolha de um *kernel*, onde cada escolha de *kernel* pode ser relacionada à adsorção física, química ou ao caso em que ambos os processos ocorrem ao mesmo tempo. Toda a análise é feita utilizando-se o método de transformada de Laplace. Como último caso estudado, analisamos uma sistema em que há um fluido em contato com um substrato, mas a densidade volumétrica é mantida constante por um reservatório. Usando a equação cinética proposta anteriormente, determinamos a evolução temporal da densidade de partículas adsorvidas quando temos adsorção física, adsorção química ou quando ambos os processos acontecem juntos. Duas comparações com dados experimentais são realizadas. Primeiro, um acordo qualitativo com a sobreposição de dados de adsorção física e adsorção química. Depois, um ajuste em uma curva experimental é realizado. Com este acordo quantitativo, mostramos que o

ideal é tratar um sistema em que há adsorção como sendo composto dos dois processos: adsorção física e adsorção química. Para todos os casos analisados, uma estimativa dos tempos envolvidos no processos é realizada.

Agradecimentos

Aos meus pais, pelo apoio emocional e financeiro.

Meus sinceros agradecimentos ao professor Luiz Roberto Evangelista, pela orientação, paciência e confiança passada a mim neste período de trabalho.

Ao professor Ervin K. Lenzi, imprescindível para a realização deste trabalho.

À minha irmã Andréia, por sua ajuda em todas as horas difíceis.

À minha namorada Nanda...

Aos meus amigos Cascavel, Roberto, Valdirlei, Breno, pessoal da Rival, amigos de Drummond...

Akiko, muito obrigado por sua paciência...

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Capítulo 1

Introdução

Falar do fenômeno de adsorção é, na verdade, falar de um assunto muito amplo, com uma vasta literatura devotada ao tema. Existe uma forte motivação para um interesse tão grande. Por se tratar de um problema de interface, desperta a atenção de físicos, químicos e engenheiros que trabalham nesta área. Por outro lado, a aplicação de sistemas em que haja algum tipo de adsorção é imediata. É muito utilizada, por exemplo, no tratamento de afluentes, na limpeza de dejetos, na clarificação de produtos, na indústria farmacêutica, para descrever mudanças no meio em cristais líquidos e em muitas outras atividades. Por isso, a compreensão dos processos envolvidos na adsorção, tanto para a parte estática quanto para a parte cinética, faz-se completamente necessária [1, 2].

Sabemos, contudo, que, apesar do grande número de aplicações e da vasta literatura devotada ao fenômeno de adsorção, uma descrição totalmente clara dos processos envolvidos não foi dada até hoje e, usualmente, a adsorção é tratada fenomenologicamente por meio de equações empíricas, que descrevem a função de adsorção, que por conveniência experimental, são isotermas [1].

Também se sabe, há muito tempo, que as partículas em um substrato sólido podem ser adsorvidas por dois mecanismos diferentes: a adsorção física e a adsorção química. Apesar de terem naturezas distintas, estes dois mecanismos não são facilmente distinguíveis experimentalmente e, comumente, descrevem-se ambos os processos por modelos de adsorção física; mas um modelo que dê conta de ambos separadamente também não foi proposto até hoje, sabendo-se apenas que há uma diferença entre os tempos de adsorção para cada

processo. Conhecer a dinâmica da adsorção é, desta forma, saber algo sobre o processo pelo qual as partículas estão sendo adsorvidas.

Dentre as aplicações da adsorção destacam-se o efeito de adsorção de partículas neutras em cristais líquidos nemáticos. A interação da luz com o nemático já é conhecida há muito tempo [3, 4]. Recentemente, descobriu-se que amostras de cristais líquidos nemáticos (CLN) dopadas com corantes tinham uma interação diferente com a luz. O torque óptico podia modificar a orientação do meio nemático. A explicação para este fenômeno foi dada apenas recentemente por Janossy [5, 6, 7, 8], que propôs um modelo onde esses corantes eram adsorvidos pelas paredes limitantes da amostra, e, assim, interagiam com a luz aplicada e mudavam a orientação do meio. Outros trabalhos foram propostos mais tarde como complemento, mas todos levavam em conta o fenômeno de adsorção no meio nemático. Outros estudos sobre adsorção em CLNs foram propostos em [9, 10]. Logo, o conhecimento da cinética de adsorção tornou-se fundamental para uma total descrição do fenômeno de reorientação no meio nemático.

Um outro comportamento que tem despertado interesse são as oscilações durante o processo de adsorção. Este fenômeno é observado principalmente em superfícies onde um óxido é depositado, e pode ocorrer também no meio nemático. Ele tem sido objeto de estudo de alguns grupos pelo mundo, mas pouco se sabe até agora sobre a natureza dessas oscilações [11, 12].

O objetivo deste trabalho é analisar o fenômeno de adsorção-dessorção em uma amostra limitada por interface plana, que pode ser relevante para o estudo de cristais líquidos dopados com corantes, além do estudo do efeito memória na adsorção, ou as oscilações que ocorrem durante a cinética de adsorção, tanto para amostras limitadas como em amostras em que a densidade de partículas é mantida constante por um reservatório.

A divisão do trabalho é feita da seguinte forma. No capítulo dois, introduzimos as principais definições e conceitos utilizados por um leitor que precise do básico para uma total compreensão do trabalho. São os principais conceitos em adsorção, seus mecanismos e as principais isotermas. Uma discussão sobre o fenômeno de adsorção em cristais líquidos nemáticos é realizada, além de uma abordagem sobre os principais conceitos dinâmicos usados neste trabalho e uma visão geral sobre as integrais de memória, utilizadas por nós

para a descrição do efeito memória no fenômeno de adsorção-dessorção.

No terceiro capítulo, fazemos uma análise da dinâmica de adsorção-dessorção em uma amostra em forma de *slab* de espessura d , por meio de um procedimento em série de Fourier. Para levarmos em conta a densidade de partículas adsorvidas, fazemos uso de uma equação de balanço nas paredes limitantes da amostra. Conseguimos, então, determinar exatamente o perfil das partículas adsorvidas e das partículas no volume. O resultado mostra uma boa concordância experimental e pode ser relevante para sistemas nemáticos dopados com corantes.

No quarto capítulo, a mesma amostra é estudada, mas, desta vez, propomos um novo tipo de equação de balanço para levar em conta o efeito memória na cinética de adsorção. Usando um procedimento baseado na transformada de Laplace, conseguimos determinar exatamente a densidade de partículas adsorvidas para três casos distintos, dependendo da escolha do *kernel* da equação de balanço, e que pode ser relevante para o caso em que temos adsorção física, química, ou os dois simultaneamente.

No quinto capítulo, estudamos um sistema composto por uma parede sólida e um adsorvato. O sistema é considerado como estando em contato com um reservatório que fornece o adsorvato constantemente. Com o uso da equação cinética proposta anteriormente, fazemos a análise para a adsorção física, para a adsorção química e para quando as duas ocorrem ao mesmo tempo nesse tipo de sistema. Uma comparação com dados experimentais é realizada, mostrando um acordo tanto qualitativo quanto quantitativo.

No sexto e último capítulo, algumas conclusões, discussões e perspectivas futuras são apresentadas.

Referências Bibliográficas

- [1] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley, New York, 1997), 6th edition.
- [2] D. D. Duong, *Adsorption Analyses: Equilibria and Kinetics*, (Imperial College Press, London, 1998). Ch 7.
- [3] N. V. Tabiryan, A. V. Sukhov and B. Ya Zel'dovich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Special Topics XIX*, **136**, 1 (1986)
- [4] P. Palffy-Muhoray, in *Liquid Crystals, Applications and Uses*, (World Scientific, Singapore, 1990), Vol. 1, Chap. 18.
- [5] I. Janossy, A. D. Loyd, and B. S. Qherrett, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179**, 1 (1990).
- [6] I. Janossy, L. Csillag, and A. D. Loyd, *Phys. Rev. A* **44**, 8410 (1991).
- [7] I. Janossy and T. Kosa, *Opt. Lett.* **17**, 1183 (1992).
- [8] I. Janossy, *Phys. Rev. E* **49**, 2957 (1994).
- [9] P. Pieranski, B. Jerome, and M. Gabay, *Mol Cryst. Liq. Cryst.* **179**, 285 (1990).
- [10] O. V. Kuksenok and S. V. Shiyanovskii, *Mol Cryst. Liq. Cryst.* **359**, 427 (2001).
- [11] J. S. Quinton and P. C. Dastoor, *Surf. Interface Anal.* **30**, 25 (2000).
- [12] J. S. Quinton, P. S. Dastoor and W. Allison, *Surf. Sci.* 402-404, **66** (1998).

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais

2.1 História

Há muito tempo já se sabe que os poros de uma superfície sólida podem aprisionar grandes quantidades de um determinado gás [1]. Este efeito foi observado já em 1777 por Fontana [2], que notou que carvão calcinado, quando resfriado em mercúrio, era capaz de “pegar” o equivalente ao seu volume de um gás. Este efeito foi observado no mesmo ano por Scheele, que relatou que o volume liberado de gás quando se aquecia um carvão era pego novamente ao resfriá-lo.

Saussure, em 1814, já havia reportado que a quantidade de gás “aprisionado” pelo carvão dependia de carvão para carvão e de um gás para outro, sugerindo que a eficiência do processo dependia da área do sólido. Mitscherlich [1], em 1843, estimou o diâmetro médio dos poros na superfície. Estes dois fatores, área superficial e porosidade, são conhecidos hoje como fundamentais no fenômeno de adsorção, não apenas no carvão, mais em todos os tipos de superfícies.

O termo adsorção parece ter sido usado pela primeira vez por Kayser, em 1881, para denotar a condensação de gases em superfícies, ao contrário do termo absorção, em que o gás penetra dentro da massa do sólido absorvente. Hoje, adsorção é um termo convencionado internacionalmente como correspondendo ao enriquecimento de uma camada sólida (interfacial) por um ou mais elementos, sendo que essa “captura” pode ser feita por dois mecanismos: adsorção química ou adsorção física.

2.2 Adsorção - Conceitos Gerais

O fenômeno de adsorção é um dos mais comuns na natureza. Todo sistema em que exista um líquido ou gás e um substrato (sólido) pode estar sujeito à adsorção. Do ponto de vista termodinâmico, sempre que a energia livre da formação da interface for positiva, teremos um pré-requisito para a adsorção. Do contrário, flutuações do sistema levariam a uma completa dissociação de uma fase em outra [3].

Adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido adsorvente, conforme mostra a figura 2.1.

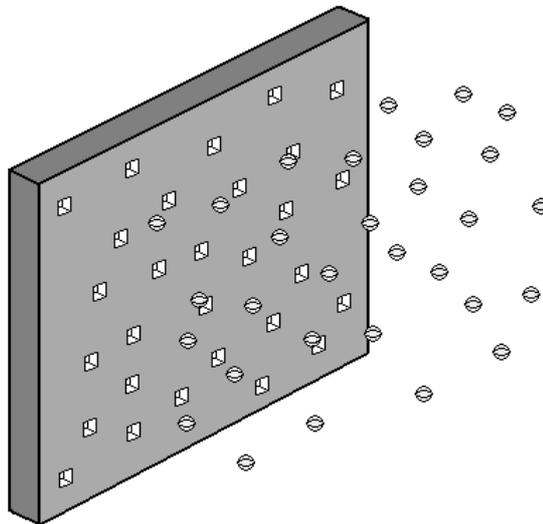


Figura 2.1: Esquema de um gás sendo adsorvido por um substrato sólido.

O conceito de adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície devido a alguma força, que segura a substância com uma energia A . A substância que é adsorvida é denominada adsorvato. Apesar de terem conceitos distintos (a adsorção química e a adsorção física), os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção se algo é física ou quimicamente adsorvido não é clara [3] e, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios de adsorção física. Este, por sua vez, é explicado em termos das forças entre os átomos do adsorvato e do sólido adsorvente. Estas forças são estudadas teoricamente há muito tempo. Contudo,

estes estudos são idealizados e uma completa descrição não foi dada até hoje. Um modelo proposto em termo das forças de interação é aceito na literatura por levar em conta os dois mecanismos.

As forças que levam à adsorção incluem as forças de dispersão atrativas e as forças de curto alcance repulsivas [1]. Além do mais, dependendo da natureza dos elementos presentes no processo, podem existir forças eletrostáticas (coulombianas). As forças de dispersão atrativas, primeiramente caracterizadas por London, surgem devido às rápidas flutuações na densidade eletrônica em cada átomo. Usando conceitos de teoria de perturbação em mecânica quântica, London deduziu a seguinte fórmula para a energia de interação entre duas partículas separadas pela distância r :

$$\varepsilon_D(r) = -Cr^{-6}. \quad (2.1)$$

A expressão para curto alcance é conhecida (surge da interpenetração das nuvens eletrônicas de dois átomos) como

$$\varepsilon_R = Br^{-12}, \quad (2.2)$$

ou seja, a energia potencial entre os átomos é.

$$\varepsilon(r) = -Cr^{-6} + Br^{-12}, \quad (2.3)$$

também conhecida como potencial de Lennard-Jones [4]. Para um conjunto de moléculas (adsorvente e adsorvato), a expressão adquire a forma mais geral

$$\phi_{LJ}(z) = -C_{ij} \sum_j r_{ij}^{-6} + B_{ij} \sum_j r_{ij}^{-12}, \quad (2.4)$$

onde r_{ij} é a distância da i -ésimo átomo (ou centro de massa de uma molécula) do adsorvato ao j -ésimo átomo (molécula) do adsorvente (sólido).

Se, além do mais, o sólido for polar, se consistir de íons, contiver grupos polares ou elétrons π , teremos que levar em conta o campo elétrico produzido na superfície e, conseqüentemente, o momento de dipolo α induzido no adsorvato. Para esta interação temos

$$\phi_P = -\frac{1}{2}\alpha^2|\mathbf{E}|, \quad (2.5)$$

onde $|\mathbf{E}|$ é o módulo do campo elétrico produzido pela superfície. Se o adsorvato tiver momento de dipolo permanente, teremos também a contribuição

$$\phi_M = -|\mathbf{E}|\mu \cos \theta. \quad (2.6)$$

Como uma última contribuição, se a molécula tiver momento de quadrupolo Q , teremos a contribuição ϕ_Q devida ao momento de quadrupolo. Assim, a energia de interação total que uma molécula a uma distância z da superfície sente é

$$\Phi(z) = \phi_{LJ} + \phi_P + \phi_M + \phi_Q. \quad (2.7)$$

A princípio, a eq. (2.7) poderia fornecer a interação em função da distância para qualquer molécula próxima a uma superfície. Contudo, este ainda é um modelo que dá conta apenas de sistemas muito simples, de um gás nas vizinhanças de uma superfície idealizada. Um sistema mais complexo exigiria um modelo mais complexo. Como um mesmo modelo pode tratar ao mesmo tempo dos dois processos de adsorção, vemos que eles não são facilmente distinguíveis. Na verdade, a única certeza que se tem é quanto aos tempos de adsorção que diferem ligeiramente de um mecanismo para o outro. Sendo assim, não seria incomum encontrar um sistema em que ambos os processos ocorram simultaneamente. Por exemplo, o ácido monocamada [3, 5] adsorve via forças físicas. Contudo, a interação entre as cabeças das moléculas e a superfície é muito forte. Assim, há um processo de adsorção química seguido por um de adsorção física, sendo que ambos os processos podem se sobrepor em algum instante de tempo. Logo, convém agora definir mais claramente cada processo.

2.2.1 Adsorção Física

Adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido [6]. As forças que ligam as moléculas à superfície são forças do tipo van der

waals. Nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada. Este tipo de adsorção é caracterizado pela falta de um verdadeiro laço químico entre o adsorvato e a superfície. É o mecanismo de adsorção mais fraco, pois o adsorvato pode ser liberado novamente para o meio (dessorção). Há pouca ou nenhuma dependência com o arranjo cristalográfico do substrato.

2.2.2 Adsorção Química

Até o começo do século, os cientistas geralmente acreditavam que todo tipo de adsorção era de natureza física. Em experimentos com gases, era observado que alguma força atrativa puxava o gás na direção da parede e aumentava sua concentração, analogamente com o que ocorre com a atmosfera terrestre nas vizinhanças da terra. Essa camada adsorvida era vista como um vapor comprimido, com pouca ou nenhuma interação com os átomos do substrato. Contudo, observou-se que isto não era verdade; tratava-se de um novo e distinto mecanismo para adsorção, a adsorção química. Foi Langmuir quem primeiro introduziu a idéia de uma forte ligação entre adsorvato e substrato. Átomos ou moléculas que cheguem perto da superfície podem ou voltar para a fase gasosa no volume ou então formar uma ligação química com a superfície, que é a adsorção química. Este mecanismo de adsorção é geralmente mais rápido que a adsorção física, e também a ligação é mais forte. A adsorção química envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Para este caso, existe uma dependência das ligações dos átomos livres da superfície, sendo assim muito importante a estrutura cristalográfica da superfície [6].

2.3 Isotermas de Adsorção

Quando um sólido como o carvão é colocado em um espaço fechado com um gás (usaremos gás neste exemplo) a uma determinada pressão, ele começará a adsorvê-lo. Conseqüentemente, a pressão no interior do recipiente deve diminuir com o passar do tempo até chegar a um valor constante p_c [1]. Assim, a quantidade de gás adsorvido pode ser calculada com o decréscimo na pressão usando a lei dos gases, se os volumes do recipiente e do sólido forem

conhecidos. Da mesma forma, usando uma balança de precisão, poderíamos determinar a quantidade de gás adsorvido pesando o sólido antes e depois do processo. Assim, em geral, vemos que o processo de adsorção depende da natureza do gás e do sólido, da pressão do gás p e também da temperatura do sistema T . A quantidade de gás adsorvido n em moles por grama do sólido em geral será

$$n = f(p, T, \text{gás, sólido}). \quad (2.8)$$

Se tivermos um gás e um sólido conhecidos, a uma temperatura fixa, teremos

$$n = f(p)_{T, \text{gás, sólido}}, \quad (2.9)$$

ou em termos da pressão relativa p/p_c

$$n = f(p/p_c)_{T, \text{gás, sólido}}. \quad (2.10)$$

As expressões (2.9) e (2.10) são conhecidas como isotermas de adsorção, ou seja, a relação entre a temperatura constante entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão¹ (pressão relativa). Estas isotermas são muito conhecidas na literatura, e constituem uma das melhores (e mais convenientes) formas de se trabalhar com adsorção [1, 7]. Existem muitas isotermas disponíveis na literatura, para diversos tipos de sólidos. As que resultam de adsorção física podem ser classificadas em seis grupos, originalmente propostos por Brunauer, Emmett, Teller (BET) (freqüentemente usada na adsorção de carvões), como mostra a figura (2.3) [7]. Vale salientar um ponto importante com os tipos IV e V. Estas duas isotermas apresentam histerese, ou seja, a relação das medidas quando se adiciona o adsorbato é diferente de quando este é retirado, sendo uma espécie de memória do sistema, mais comum à adsorção física.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato e as mais utilizadas no estudo da adsorção são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles, além das de Brunauer, Emmett,

¹A concentração também é muito usada, lembrando que são dois conceitos relacionados.

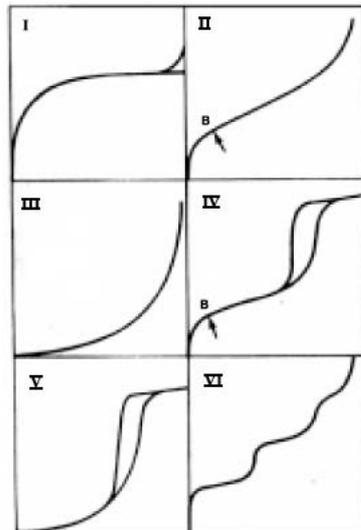


Figura 2.2: Quantidade de gás adsorvido pela pressão relativa (Isotermas de BET).

Teller (BET) [1]. Além da isoterma BET, descreveremos aqui as isotermas de Langmuir e Freundlich, uma vez que estas são as mais utilizadas na modelagem de adsorção.

2.3.1 A Isotherma de Langmuir

Das isotermas de adsorção este é o modelo mais simples. A teoria de Langmuir admite que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que [8]:

- 1- O sistema é ideal;
- 2- As moléculas adsorvidas aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada, em superfície homogênea;
- 3- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- 4- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas;

Esta forma de isoterma pode ser expressa como

$$W = \frac{K' b C}{1 + K' C}, \quad (2.11)$$

onde W é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, C a concentração no fluido, K' é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto, e b é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível. Esta equação pode ser deduzida a partir de um modelo estatístico usando o ensemble canônico. Consegue-se para a taxa de cobertura θ

$$\theta = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad (2.12)$$

onde p é a pressão e

$$p_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-A/k_B T}, \quad (2.13)$$

sendo h é a constante de Planck, A é a energia de adsorção e T é a temperatura. Note que a eq. (2.12) tem a mesma forma da eq. (2.11).

Observa-se que este modelo é bastante teórico e distante daquilo que pode ser chamado de adsorção. A isoterma falha em muitos aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Noutros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia das bordas, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção.

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Na adsorção de proteínas em resinas trocadoras de íons, por exemplo, as condições requeridas pelo modelo são satisfeitas [7].

2.3.2 A Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção [7]. Este modelo pode ser expresso por:

$$W = bC^m, \quad (2.14)$$

que $m < 1$, é muitas vezes mais adequada, particularmente para adsorção de líquidos. W e C têm o mesmo significado daqueles já definidos para a isoterma de Langmuir e b e m são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, sendo só muito mais tarde derivada matematicamente por Appel em 1973 [7], admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato.

2.4 O Fenômeno de Adsorção em Cristais Líquidos

O fenômeno de adsorção é de interesse em muitas áreas, tanto de ciências puras como aplicadas. Além do interesse despertado devido às interações entre o adsorvato e o substrato, a aplicação de sistemas sujeitos a adsorção é imediata. É muito usado por exemplo na indústria em tratamento de afluentes, na clarificação de produtos, etc. Um outro sistema onde o fenômeno de adsorção é muito importante é o sistema líquido-cristalino. Por se tratar de um fluido limitado por superfícies, este torna-se muito propício para a adsorção. Em particular, a maioria destes sistemas contém impurezas, ou são dopadas com algum tipo de impureza que se queira estudar. Sendo assim, o cristal líquido (ou um fluido isotrópico qualquer nesta amostra limitada por superfícies) comporta-se como o soluto, as impurezas como adsorvato e as superfícies limitantes da amostra como adsorventes. Nestes sistemas, destacam-se dois tipos de adsorção: de íons e de partículas neutras (corantes).

As propriedades de superfície dos cristais líquidos são muito importantes. Em particular, uma total compreensão sobre a energia de superfície e o que pode ser capaz de alterar essa energia e o alinhamento do meio nemático são imprescindíveis para uma total descrição dessas propriedades [8]. Neste contexto, entram - e com papel muito importante - as partículas adsorvidas, que podem ser fundamentais nos problemas ligados à energia de ancoramento.

O problema envolvendo íons ocorre geralmente quando há impurezas na amostra. Estas por sua vez, podem se dissociar em íons e estes, ao se difundirem, chegam próximos às superfícies e são adsorvidos. É a chamada adsorção iônica. De fato, a adsorção iônica vem sendo discutida por vários autores como sendo responsável pela dependência da energia de ancoramento com a espessura da amostra em sistemas líquido-cristalinos [9, 10, 11, 12].

De acordo com este ponto de vista, o fenômeno de adsorção é responsável por uma separação dos íons no interior do líquido. A essa separação está conectado o surgimento de um campo elétrico espacialmente dependente, que é muito intenso nas vizinhanças da superfície, mas que decai rapidamente à medida que se afasta para o centro da amostra. Este campo se acopla às propriedades dielétricas e flexoelétricas do meio líquido-cristalino, dando origem a uma série de efeitos importantes sobre a orientação molecular do meio. A este campo, está associado o surgimento de uma densidade de energia dielétrica, localizada nas vizinhanças das superfícies, em escala de comprimento de dimensões mesoscópicas, e essa energia adicional pode ser considerada como uma energia de superfície.

Um outro fenômeno relevante envolvendo adsorção no meio líquido-cristalino é a adsorção de partículas neutras (sendo os corantes com maior relevância). Estes corantes são de fundamental importância quando uma amostra de cristal líquido nemático está sujeita a um campo óptico (feixe de luz) [13, 14, 15, 16, 17]. Sempre se considerou que o mecanismo básico para a orientação do nemático com a luz fosse a interação entre o campo elétrico do feixe óptico com a polarização induzida das moléculas. Contudo, observou-se mais tarde que, na presença de corantes, um outro mecanismo de orientação estava presente, e este novo mecanismo por sua vez era muito mais “forte” que o primeiro descrito acima. Logo, observou-se que o torque óptico aumenta por um grande fator devido à presença dos corantes. Assim, a presença dos corantes adsorvidos na amostra entra como um termo contribuinte para o torque óptico exercido por um feixe externo, reorientando a amostra nemática. Isto ocorre devido à excitação das moléculas de corantes adsorvidos, que interage com as moléculas do meio [16], sendo de fundamental importância conhecerem-se os mecanismos para a adsorção destes corantes.

2.5 Efeito Dinâmico

Até aqui, fizemos um estudo dos conceitos mais importantes para o fenômeno de adsorção, sem fazer menção à variação temporal da densidade (ou do número) de partículas adsorvidas. Contudo, o efeito dinâmico no fenômeno de adsorção é muito importante. Conhecer os tempos de adsorção, dessorção e relaxação do sistema é imprescindível para uma total descrição do problema, uma vez que a maioria dos sólidos utilizados na indústria são porosos e a taxa de adsorção depende da habilidade do adsorvato em se difundir por estes poros [18]. Como neste trabalho estamos interessados na dinâmica de adsorção em meios limitados, vamos introduzir alguns conceitos básicos para a análise destas dinâmicas de adsorção.

2.5.1 Equação da Continuidade

Para um meio contínuo (um fluido puro), existe uma equação que rege a conservação do número de partículas: a equação de continuidade. Seja a densidade de partículas ao redor de um ponto \mathbf{r} para um tempo t dada por $\rho(\mathbf{r}, t)$. Consideremos um volume ideal τ limitado por uma superfície $S(\tau)$. O número de partículas contidas em τ será

$$N = \int \int \int_{\tau} \rho d\tau. \quad (2.15)$$

A taxa de variação de N pode ser escrita como

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int \int \int_{\tau} \rho d\tau = \int \int \int_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau. \quad (2.16)$$

Se a densidade de corrente for escrita como $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$, onde \mathbf{v} é a velocidade do fluido, podemos escrever

$$\frac{dN}{dt} = - \oint_{S(\tau)} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS = - \int \int \int_{\tau} \nabla \cdot \mathbf{j} d\tau, \quad (2.17)$$

em que \mathbf{n} representa a normal a $S(\tau)$. Assim, combinando as equações (2.16) e (2.17), teremos

$$\int \int \int_{\tau} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} \right) d\tau = 0, \quad (2.18)$$

ou, como τ é um volume arbitrário,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (2.19)$$

que é conhecida como equação da continuidade.

2.5.2 Equação de Difusão

Sempre que uma substância ou partícula se espalha por um meio contínuo, dizemos que está se difundindo pelo meio. Por exemplo, a fumaça no ar, nêutrons em um reator nuclear ou um produto químico em um solvente. Esta difusão pode ocorrer de muitas maneiras, como pela ação de um campo externo e até mesmo em virtude da energia térmica.

Existem muitas formas para introduzir a equação que rege a difusão, sendo a mais conhecida delas aquela que se faz do movimento *browniano*. Para o caso aqui utilizado, vamos demonstrá-la a partir da equação de continuidade. Seja ρ a densidade de uma certa substância medida em unidades apropriadas e seja \mathbf{j} a densidade de corrente (quantidade de substância, atravessando, na unidade de tempo a unidade de área normal à direção do fluxo). Então, a maior parte dos fenômenos obedece à lei de *Fick* [19]:

$$\mathbf{j} = -D \nabla \cdot \rho, \quad (2.20)$$

onde D é o coeficiente de difusão que dependerá das propriedades do meio.

Se a substância não for nem absorvida, nem existirem fontes no meio, a equação de continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (2.21)$$

deve ser válida. Assim, combinando-se as duas, teremos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho. \quad (2.22)$$

que é conhecida como equação de difusão.

Uma situação prática é considerar o processo de difusão em uma amostra em forma de *slab* com espessura d , na qual as superfícies limitantes da amostra são colocadas em $z = \pm d/2$. Para uma geometria como esta é conveniente introduzir a coordenada reescalada $\zeta = z/d$, tal que $-1/2 \leq \zeta \leq 1/2$. Assim, a equação de difusão (em uma dimensão) pode ser escrita como [20]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\tau_D} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \zeta^2} = 0, \quad (2.23)$$

em que $\tau_D = d^2/D$ tem dimensão de tempo é conhecido como tempo de difusão, ou seja, o tempo característico para que ocorra difusão pelo *slab*.

2.5.3 Equação Cinética

Seja uma amostra que contenha partículas neutras e seja limitada por superfícies localizadas em $\pm d/2$, tal que d é a espessura desta amostra. Podemos admitir que no instante de tempo $t = 0$ a distribuição volumétrica seja uniforme. Para todo $t > 0$, as partículas devem se mover (difundir) através da amostra, devido à energia térmica do sistema. Para o caso em que não haja nenhum campo externo aplicado, a única corrente de arraste que faz com que estas partículas se movam é a corrente de difusão, ou seja

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial z}.$$

Se as superfícies não forem adsorventes, o fluxo de partículas deve cessar nas paredes, ou seja

$$j(\pm d/2, t) = 0,$$

que é uma condição de contorno do problema.

Quando o fenômeno de adsorção está presente, a corrente não é zero nas superfícies. A corrente para uma superfície localizada em $z = -d/2$ pode ser escrita como

$$j(-d/2, t) = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{-d/2} = \frac{d\psi}{dt}, \quad (2.24)$$

em que $\psi(t)$ representa a densidade de partículas adsorvidas. Assim, temos que a corrente de partículas que chegam às superfícies deve ser igual à variação na densidade de partículas adsorvidas com o tempo. Por outro lado, podemos montar a seguinte equação fenomenológica

$$\frac{d\psi(t)}{dt} = \kappa \rho(-d/2, t) - \frac{1}{\tau} \psi(t), \quad (2.25)$$

onde κ é um parâmetro relacionado à taxa de adsorção e τ é um parâmetro relacionado à taxa de dessorção. Esta equação nos diz que a variação na densidade de partículas adsorvidas depende da densidade de partículas imediatamente em frente à superfície e das partículas já adsorvidas. Assim, para o caso em que o fenômeno de adsorção está presente, podemos usar como condição de contorno do problema uma equação como (2.24). Esta equação é muito utilizada na literatura para descrever o fenômeno de adsorção-dessorção, conseguindo uma concordância experimental muito boa em muitas situações físicas relevantes, como veremos ainda neste trabalho.

2.6 Efeito Memória

Modelar sistemas em física, tal como fluidos complexos, é, como tudo em ciência, obter modelos simples que capturem as características principais da estrutura ou do processo dinâmico em consideração. Muitas observações de sistemas em física mostram como fenômeno macroscópico a falta de uma escala característica ou escala de tempo (ou ambos). Tais fenômenos são usualmente modelados por leis alométricas. A lei alométrica mais conhecida é a lei de potência.

Exemplos típicos destas dinâmicas complexas em física e biofísica são os processos de difusão e de relaxação [21]. O processo de relaxação padrão é conhecido como relaxação de Debye, e é formulado, por exemplo, via um problema de valor inicial, na forma

$$\tau \frac{d\phi(t)}{dt} = -\phi(t), \quad t > 0 \quad \text{and} \quad \phi(0) = \phi_0, \quad (2.26)$$

que tem como solução um decaimento exponencial

$$\phi(t) = \phi_0 e^{-t/\tau}. \quad (2.27)$$

Este processo padrão de relaxação, também conhecido como relaxação de Maxwell-Debye, nos leva a uma função de relaxação do tipo exponencial (decaimento exponencial), com um tempo característico τ . Processos de relaxação que apresentam desvios deste comportamento clássico são conhecidos como relaxação não-exponencial, por exemplo, a relaxação dielétrica, relaxação de *stress*, relaxação NMR ou difusão controlada em líquidos, cristais líquidos, polímeros e soluções, polímeros amorfos, biopolímeros.

Tipicamente, relaxações não-exponenciais são descritas ou pelo decaimento de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[21]

$$\phi(t) = \phi_0 e^{-(t/\tau)^\alpha}, \quad (2.28)$$

com $0 < \alpha < 1$, ou por uma lei de potências assintótica (lei de Nutting)

$$\phi(t) = \phi_0 \frac{1}{(1 + t/\tau)^n} \quad (2.29)$$

com $0 < n < 1$.

Em geral, relaxação não-exponencial implica memória, ou seja, o processo de relaxação é de natureza não-Markoviana. Um caminho natural para incorporar efeito memória é via cálculo fracionário [21]. Usando uma integral de convolução no tempo, o presente estado é influenciado por todos os outros estados de tempo $t' = 0 \dots t$. Por ser representado por uma integral de convolução, transformadas integrais como a transformada de Fourier e a transformada de Laplace são de grande utilidade em problemas envolvendo processos de relaxação não-exponenciais. Vejamos mais claramente como esta integral pode ser representada.

2.6.1 Integrais de Memória

A equação integral na forma

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau K(t - \tau)\Phi(\tau), \quad (2.30)$$

onde para um *kernel* não-trivial a equação (2.30) é chamada de integral de memória [21], ou seja, todo instante de $\tau = 0$ até $\tau = t$ contribui para a situação em t , desde que o *kernel* $K(t)$ possa ser integrado. Vários casos podem ser distintos:

(i) A memória é perdida, ou seja, o processo torna-se Markoviano para

$$K(t) = K_0\delta(t). \quad (2.31)$$

Neste caso, a equação de memória (2.30) se reduz à equação (2.26) e temos a relaxação exponencial

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{-K_0 t}. \quad (2.32)$$

(ii) O caso oposto ocorre para um *kernel* constante

$$K(t) = K_0,$$

que leva-nos a uma solução oscilante

$$\Phi(t) = \Phi_0 \cos(\sqrt{K_0}t). \quad (2.33)$$

(iii) Para um *kernel* que varie lentamente e, para pequenos tempos, comporte-se como

$$K(t) \sim t^\gamma$$

teremos a função KWW

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{-K_0 t^{\gamma+2}}. \quad (2.34)$$

Finalmente, um *kernel* que tenha uma perda de memória gradualmente pode ser representado por

$$K(t) = K_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.35)$$

gerando a função

$$\Phi(t) = \Phi_0 e^{-\frac{K_0 t}{2\tau}} \left(\cosh \left(\frac{t \sqrt{K_0^2 - 4\tau^2}}{2\tau} \right) + \frac{K_0 \sinh \left(\frac{t \sqrt{K_0^2 - 4\tau^2}}{2\tau} \right)}{\sqrt{K_0^2 - 4\tau^2}} \right), \quad (2.36)$$

que, para $|\tau| < K_0/2$, dá lugar a uma solução que oscila para tempos pequenos e tende a zero para grandes intervalos de tempos.

Referências Bibliográficas

- [1] S.J.Gregg, K.S.W.Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Academic Press, 1982).
- [2] F. Fontana, *Memorie Mat. Fis. Soc. Ital. Sci.* **I**, 679 (1777)
- [3] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley, New York, 1997), 6th edition.
- [4] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: Wiley; 2nd corrected printing (1964)
- [5] P. Siberzan, L. Leger, D. Aussurre, and J. J. Banattar, *Langmuir*, **7**, 1647, (1991).
- [6] G. W. Castellan, *Físico-Química*, Rio de Janeiro (1973).
- [7] M. A. S. D. de Barros, Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos, tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003.
- [8] H.A.Pereira, Efeito da Adsorção Iônica Seletiva na Energia de Ancoramento e na Orientação Molecular de Cristais Líquidos Nemáticos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2003.
- [9] G. Barbero and G. Durand, *Liq. Cryst.* **2**, 401 (1982).
- [10] G. Barbero and G. Durand, *J. Phys. (France)* **21**, 281 (1990).
- [11] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and A. G. Petrov, *Phys. Rev.* **E 48** R1631 (1993).
- [12] G. Barbero, A. K. Zvezdin, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev.* **E 59**, 1846 (1999).

-
- [13] I. Janossy, A. D. Loyd, and B. S. Qherrett, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179**, 1 (1990).
- [14] I. Janossy, L. Csillag, and A. D. Loyd, *Phys. Rev. A* **44**, 8410 (1991).
- [15] I. Janossy and T. Kosa, *Opt. Lett.* **17**, 1183 (1992).
- [16] I. Janossy, *Phys. Rev. E* **49**, 2957 (1994).
- [17] R. Muenster, M. Jarasch, X. Zhuang, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 42 (1997).
- [18] D. D. Duong, *Adsorption Analyses: Equilibria and Kinetics*, (Imperial College Press, London, 1998). Ch 7.
- [19] E. Butkov, *Mathematical Physics*, (Addilson-Wesley Publishing Company, New York, 1968) Ch. 8.
- [20] G.Barbero and L.R.Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006).
- [21] R. Hilfer, *Application of Fractional Calculus in Physics* (World Scientific, Singapore, 2000).

Capítulo 3

Adsorção de Partículas Neutras no Meio Nemático: Equação Cinética Usual

3.1 Introdução

Como já mencionamos anteriormente, muitos trabalhos foram publicados para se descrever cristais líquidos dopados com corantes [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7] devido à influência destes corantes na reorientação do meio quando se aplica um feixe óptico. Sendo assim, o conhecimento da densidade de partículas no volume e a densidade superficial de partículas adsorvidas é muito importante.

Neste capítulo, apresentamos uma análise do fenômeno de adsorção de partículas neutras utilizando uma equação cinética (usual) nas superfícies limitantes da amostra. Com isso, consegue-se determinar a solução exata em termos de séries, expressando a densidade de partículas adsorvidas e de partículas no volume. A análise torna-se relevante para a adsorção química destas partículas, e por conseguir-se uma descrição muito boa da densidade volumétrica, desenvolvida originalmente na Ref. [8], que aqui reproduzimos.

3.2 O Modelo

Para resolver o problema, primeiramente se considera uma amostra de espessura d , onde os eixos cartesianos são adotados de forma que o eixo z é colocado perpendicular a parede da

amostra, e admitindo que as superfícies limitantes são colocadas em $z = \pm d/2$. Uma boa aproximação, e que simplifica os cálculos, é supor o problema como sendo unidimensional, de modo que todas as quantidades físicas relevantes dependam apenas do eixo z , como mostra a figura 3.1.

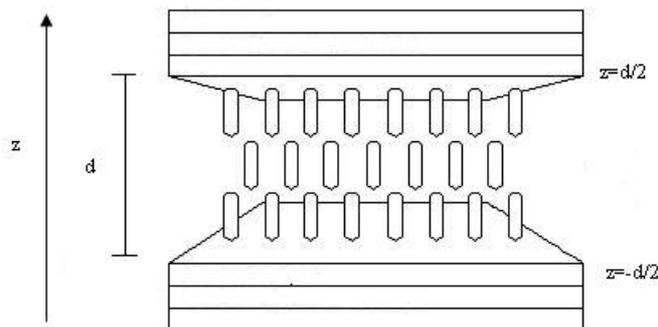


Figura 3.1: Amostra de espessura d em forma de *slab*

Neste caso, admite-se que o fenômeno de adsorção está presente, ou seja, as partículas são atraídas para as paredes e nela se depositam [8]. Para calcular a densidade de partículas presentes na amostra, resolve-se a equação de difusão em uma dimensão:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = 0, \quad (3.1)$$

onde $\rho(z, t)$ é a densidade de partículas presentes e D é o coeficiente de difusão. No caso, como não se considera corrente de arraste (não há nenhum potencial localizado arrastando as partículas para as paredes), a densidade total de corrente pode ser escrita como:

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial z}, \quad (3.2)$$

além do mais, considera-se que $\rho(z, t) = \rho(-z, t)$ e que a densidade de partículas adsorvidas é dada por $\sigma(t)$. Pela conservação do número de partículas, pode-se esperar que:

$$2\sigma(t) + \int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d, \quad (3.3)$$

e $j(-d/2, t) = d\sigma/dt$ [8], onde $\rho_0 = \rho(z, t = 0)$ é a densidade inicial homogênea através da amostra. Para investigar o problema, utiliza-se uma equação de balanço como a definida em (2.25) e introduzida, nesse contexto, na Ref. [9]:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa\rho(-d/2, t) - \frac{1}{\tau}\sigma(t), \quad (3.4)$$

lembrando que κ é um parâmetro com dimensão de comprimento sobre tempo e está relacionado à taxa de adsorção, enquanto que τ tem dimensão de tempo e está relacionado com a taxa de dessorção. Como vimos na seção (2.5.3), a equação (3.4) nos diz que a variação no tempo da densidade superficial de partículas adsorvidas depende apenas da densidade de partículas em frente às superfícies adsorventes e da densidade de partículas já adsorvidas.

Para prosseguir, considera-se que a densidade volumétrica de partículas possa ser escrita como:

$$\rho(z, t) = \rho_{eq}(z) + \delta\rho(z, t), \quad (3.5)$$

onde ρ_{eq} , é a densidade no equilíbrio, ou seja, $\rho_{eq}(z) = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(z, t)$ e $\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\rho(z, t) = 0$.

De forma análoga, adota-se também que $\sigma(t)$ possa ser escrita na forma

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} + \delta\sigma(t). \quad (3.6)$$

onde $\sigma_{eq}(z) = \lim_{t \rightarrow \infty} \sigma(t)$ e $\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\sigma(t) = 0$.

Usando as considerações acima, resolvendo a Eq.(3.3) com $t \rightarrow \infty$, e fazendo uso da equação (3.4), encontra-se que as densidades de equilíbrio são dadas por:

$$\rho_{eq} = \frac{\rho_0}{1 + 2\kappa\tau/d} \quad (3.7)$$

e

$$\sigma_{eq} = \frac{\kappa\tau/d}{1 + 2\kappa\tau/d} \rho_0 d. \quad (3.8)$$

Para prosseguir, deve-se então determinar $\delta\rho(z, t)$ e $\delta\sigma(t)$ e, conseqüentemente, determinar $\rho(z, t)$ e $\sigma(t)$. Para isso, a equação

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(\delta\rho)}{\partial z^2}, \quad (3.9)$$

deve ser resolvida, admitindo que a solução possa ser escrita na forma

$$\delta\rho(z, t) = \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(w_{\beta}z) e^{-\beta^2 t}, \quad (3.10)$$

onde β são os autovalores do problema e $w_{\beta} = \beta/\sqrt{D}$. Para determinar os autovalores, substituí-se a equação (3.6) na equação cinética, que pode ser escrita como

$$\frac{d\delta\sigma}{dt} + \frac{\delta\sigma}{\tau} = \kappa\delta\rho(-d/2, t), \quad (3.11)$$

ou, usando a equação (3.10),

$$\frac{d}{dt}[\delta\sigma(t)e^{t/\tau}] = [\kappa \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(w_{\beta}d/2) e^{-\beta^2 t}] e^{t/\tau}. \quad (3.12)$$

A equação (3.11) pode ser integrada, gerando

$$\delta\sigma(t) = \delta\sigma(0)e^{-t/\tau} + e^{-t/\tau} \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(w_{\beta}d/2) h(t), \quad (3.13)$$

onde

$$h(t) = \int_0^t e^{t'/\tau} e^{-\beta^2 t'} dt' = \frac{e^{(-\beta^2 + 1/\tau)t}}{-\beta^2 + 1/\tau} - \frac{1}{-\beta^2 + 1/\tau}.$$

Agora, usando a conservação do número de partículas, (3.3), obtem-se

$$2\sigma_{eq} + 2\delta\sigma(t) + \rho_{eq}d + \int_{-d/2}^{d/2} \delta\rho(z, t) dz = \rho_0 d. \quad (3.14)$$

Como, no equilíbrio, $2\sigma_{eq} + \rho_{eq} = \rho_0 d$, a equação (3.14) se torna

$$2 \left[\delta\sigma(t) + \int_0^{d/2} \delta\rho(z, t) dz \right] = 0. \quad (3.15)$$

No entanto

$$\int_0^{d/2} \delta\rho(z, t) dz = \int_0^{d/2} \sum_{\beta} C_{\beta} e^{-\beta^2 t} \cos(\omega_{\beta} z) dz = \sum_{\beta} \frac{C_{\beta} e^{-\beta^2 t}}{\omega_{\beta}} \sin(\omega_{\beta} \frac{d}{2}). \quad (3.16)$$

Logo, substituindo-se esta relação e a equação (3.13) em (3.15), obtém-se a seguinte condição

$$[\delta\sigma(0) + M]e^{-t/\tau} + \sum_{\beta} C_{\beta} \left[\frac{\kappa}{-\beta^2 + 1/\tau} \cos(\omega_{\beta} \frac{d}{2}) + \frac{1}{\omega_{\beta}} \sin(\omega_{\beta} \frac{d}{2}) \right] e^{-\beta^2 t} = 0, \quad (3.17)$$

onde M é dado por

$$M = \kappa \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} \frac{d}{2}) \left[\frac{1}{\beta^2 - 1/\tau} \right]. \quad (3.18)$$

Usando a equação (3.15), vem

$$\delta\sigma(t) = - \sum_{\beta} \frac{C_{\beta} e^{-\beta^2 t}}{\omega_{\beta}} \sin(\omega_{\beta} \frac{d}{2}). \quad (3.19)$$

Com isto, quando se anulam simultaneamente os dois termos de (3.17), obtém-se a seguinte relação para os autovalores do problema

$$\tan X_{\beta} = \left(\frac{\tau_D}{4\tau_{\kappa}} \right) \frac{X_{\beta}}{X_{\beta}^2 - \tau_D/4\tau}, \quad (3.20)$$

onde $X_{\beta} = \omega_{\beta} d/2 = \beta d/2\sqrt{D} = \beta/2\sqrt{\tau_D}$.

Como pode-se notar, três tempos governam o sistema: $\tau_D = d^2/D$, que é o tempo de difusão, $\tau_{\kappa} = d/2\kappa$, que é o tempo de adsorção e τ , que é um tempo característico do sistema. Os autovalores dependem das razões τ_d/τ_{κ} e τ_D/τ . A importância de se conhecerem os autovalores deve-se ao fato de que, a partir deles, podem-se determinar os coeficientes C_{β} e, conseqüentemente, a solução geral do problema.

3.2.1 Procedimento de Ortogonalização

Para determinar os coeficientes C_β da série, deve-se usar o procedimento padrão que consiste em explorar a ortogonalidade das autofunções no espaço em questão [10]. Contudo, as autofunções $u_\beta = \cos(w_\beta z)$ não são ortogonais no intervalo $-d/2 \leq z \leq d/2$. Deve-se então usar um procedimento para ortogonalizá-las e, assim, determinar os coeficientes C_β . Para isto, é conveniente escrever uma relação em termos da densidade inicial ρ_0 . Usando o limite de $t \rightarrow 0$ em (3.5), obtém-se $\delta\rho(z, 0) = 2(\tau/\tau_\kappa)/(1 + \tau/\tau_\kappa) = 2\sigma_{eq}/d$. Tomando este limite em (3.10), e usando esta relação para $\delta\rho(z, 0)$, vem

$$\sum_{\beta} A_{\beta} \cos(w_{\beta} z) = \frac{2\sigma_{eq}}{d} = t_0, \quad (3.21)$$

onde $A_{\beta} = C_{\beta}/\rho_0$.

Para ortogonalizar as autofunções, um procedimento similar ao procedimento de Gram Schmidt pode ser empregado [10]. Antes, para facilitar os cálculos, faremos a troca de variáveis $Z = 2z/d$. Assim, nosso conjunto de autofunções torna-se

$$u_{\beta} = \cos(X_{\beta} Z), \quad (3.22)$$

que deve ser ortogonal no intervalo $-1 \leq Z \leq 1$. Admitiremos, agora, que seja possível desenvolver o conjunto de autofunções $u_{\beta}(Z)$ em termos de um conjunto ortogonal de funções $v_{\beta}(Z)$

$$u_{\beta}(Z) = \sum_l U_{\beta l} v_l(Z). \quad (3.23)$$

Dessa maneira, podemos escrever a equação (3.21) como

$$\int_{-1}^1 t_0 v_j(x) dx = \sum_{\beta} U_{\beta j} A_{\beta} N_j, \quad (3.24)$$

sendo $N_j = \int_{-1}^1 v_j(x) v_j(x) dx$. Podemos simplificar a notação introduzindo a quantidade

$$R_j = \frac{1}{N_j} \int_{-1}^1 t_0 v_j(x) dx,$$

gerando, para (3.24), a expressão:

$$R_j = \sum_{\beta} U_{\beta j} A_{\beta}. \quad (3.25)$$

A relação acima, em notação matricial, torna-se $\mathbf{R} = \mathbf{U}^T \mathbf{A}$. Logo, pode-se determinar os coeficientes usando $\mathbf{A} = \mathbf{V}^T \mathbf{R}$, onde $\mathbf{V} = \mathbf{U}^{-1}$. Para isso, deve-se descobrir quem são os elementos da matriz \mathbf{V} . Tal procedimento deve ser realizado numericamente [11], usando

$$v_q(x) = \sum_{\beta=1}^q \frac{M_{\beta q}}{M_{qq}} u_{\beta}(x) = \sum_{\beta=1}^q V_{\beta q} u_{\beta}(x), \quad (3.26)$$

onde $M_{\beta q}$ é o menor de elementos

$$d_{\beta q} = \int_{-1}^1 u_{\beta}(x) u_q(x) dx, \quad (3.27)$$

com os determinantes D_q definidos como

$$\begin{aligned} D_1 &= d_{11} \\ D_2 &= \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{vmatrix} \\ D_3 &= \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{vmatrix}; \text{ etc.} \end{aligned}$$

3.3 Resultados

Com o uso do processo de ortogonalização descrito acima, foram determinados numericamente os coeficientes da série C_{β} . Assim, tendo os coeficientes, a série pode ser somada; a evolução das densidades de partículas no volume e nas superfícies pode ser investigada. Usando então a equação (3.19) com $\omega_{\beta} = X_{\beta} 2/d$ e usando (3.8), a densidade de partículas adsorvidas pode ser dada por meio da expressão (adimensional):

$$\frac{2\sigma(t^*)}{d\rho_0} = \frac{r_1/r_2}{1 + r_1/r_2} - \sum_{\beta} C_{\beta} \frac{\sin X_{\beta}}{X_{\beta}} e^{-X_{\beta}^2 t^*} \quad (3.28)$$

onde $r_1 = \tau_D/4\tau_\kappa, r_2 = \tau_D/4\tau$ e $t^* = 4t/\tau_D$. Como pode-se notar, a densidade de partículas depende das razões entre τ_D e τ_κ e entre τ_D e τ . O comportamento de $2\sigma(t)/d\rho_0$ em termos de t^* é mostrado na figura (3.2) para três valores distintos das razões entre r_1 e r_2 . Em todos os casos há uma evolução na densidade de partículas adsorvidas e depois o sistema entra em equilíbrio, ou seja, há uma saturação nas superfícies. Um comportamento como este sugere um sistema em que as partículas são adsorvidas quimicamente [12]. Assim, as partículas que chegam à superfície são adsorvidas, formando um composto químico com a superfície [12], não havendo um fenômeno de dessorção pronunciado. O que diferencia os três gráficos da figura (3.2) são os tempos característicos do sistema [8, 13], respeitando-se uma hierarquia básica: o tempo de difusão τ_D deve ser maior que o tempo de adsorção τ_κ , pois não há adsorção se as partículas ainda não se difundiram até às paredes, sendo τ um tempo de controle, intrínscio ao problema. A curva sólida foi calculada com $r_1 = 10$ e $r_2 = 1$. Para este caso, o cálculo numérico fornece para o primeiro autovalor diferente de zero $X_1 \approx 1.5$, quando $\tau_D \approx 4$, $\tau \approx 1$ e $\tau_\kappa \approx 0.1$. Para o segundo gráfico (pontilhado) $r_1 = 1$ e $r_2 = 1$. Neste caso, $X_1 \approx 1.21$ e $\tau_D \approx 4$, $\tau \approx 1$ e $\tau_\kappa \approx 1$. O último gráfico foi calculado para $r_1 = 1$ e $r_2 = 5$. Para este caso, o cálculo numérico dá $X_1 \approx 2.01$ e $\tau_D \approx 3.5$, $\tau \approx 0.9$ e $\tau_\kappa \approx 0.2$. O processo mais rápido é o correspondente ao gráfico tracejado, uma vez que as partículas se difundem mais rapidamente e são adsorvidas mais rapidamente (o tempo de adsorção é o menor para esta situação). No gráfico pontilhado, o tempo de difusão é parecido com o tracejado, contudo, o tempo de adsorção é maior, e por isto este sistema demora mais para entrar em equilíbrio (saturação). Por fim, o gráfico com a linha contínua mostra, mais uma vez, um sistema que demora mais para entrar em equilíbrio, já que ambos, o tempo de difusão e de adsorção, são maiores que os demais [8].

Depois de determinados os coeficientes da série, fazendo-se uso das equações (3.7) e (3.10), pode-se escrever também a densidade volumétrica em uma forma adimensional

$$\frac{\rho(Z, t^*)}{\rho_0} = \frac{1}{1 + r_1/r_2} + \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(X_{\beta}Z) e^{-X_{\beta}^2 t^*}, \quad (3.29)$$

com $-1 \leq Z = 2z/d \leq 1$. Na figura (3.3), mostramos o comportamento de $\rho(Z, t^*)/\rho_0$ vs Z é mostrado para diversos valores dos tempos característicos do sistema (no caso r_1 e r_2). As

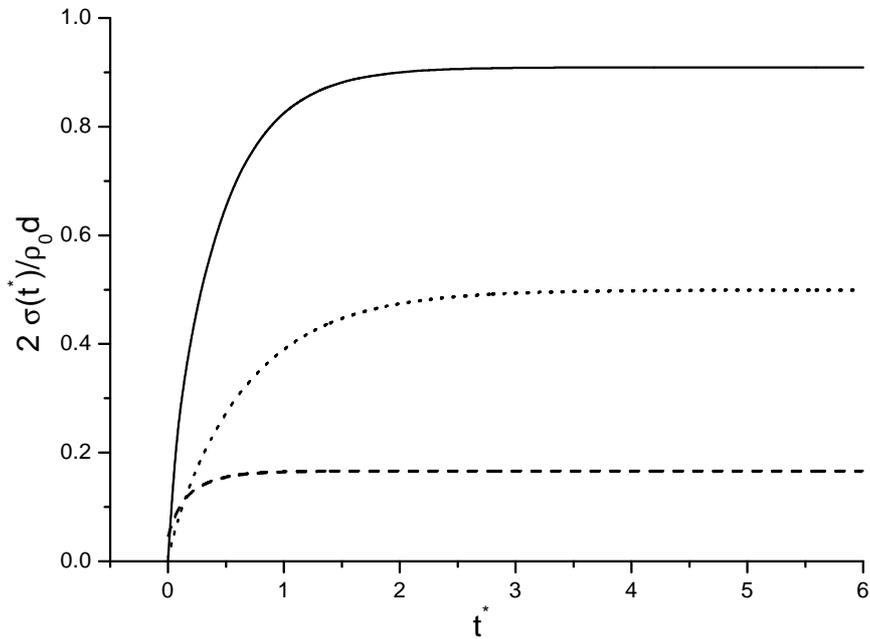


Figura 3.2: Comportamento de $2\sigma(t)/\rho_0 d$ vs $t^* = 4t/t_D$. A linha sólida representa $r_1 = 10.0$ e $r_2 = 1.0$, a linha pontilhada para $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 1.0$, e a linha tracejada para $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 5.0$.

curvas mostram que quando r_2 aumenta relativamente a r_1 , ou seja, se o tempo de adsorção torna-se maior quando comparado ao tempo característico de difusão, há um aumento no número de partículas próximas às superfícies em $Z = \pm 1$. Isso porque as partículas se difundem rapidamente e não são adsorvidas com a mesma velocidade, surgindo assim um acúmulo de partículas não adsorvidas próximas às superfícies limitantes da amostra. [8].

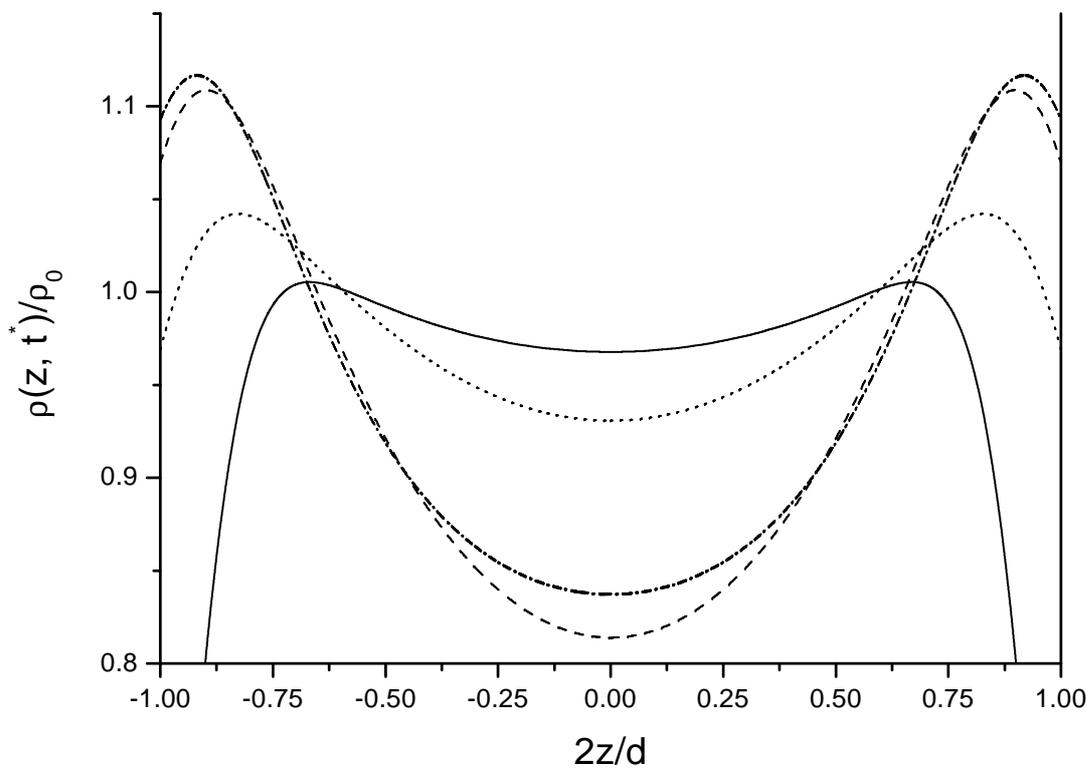


Figura 3.3: Comportamento de $\rho(Z, t^*)/\rho_0$ vs Z . A linha sólida representa $r_1 = 10.0$ e $r_2 = 1.0$, linha pontilhada para $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 1.0$, linha tracejada para $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 5.0$ e a linha pontilhada-tracejada representa $r_1 = 1.0$ e $r_2 = 10.0$.

Referências Bibliográficas

- [1] I. Janossy, A. D. Loyd, and B. S. Qherrett, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **179**, 1 (1990).
- [2] I. Janossy, L. Csillag, and A. D. Loyd, *Phys. Rev. A* **44**, 8410 (1991).
- [3] I. Janossy and T. Kosa, *Opt. Lett.* **17**, 1183 (1992).
- [4] I. Janossy, *Phys. Rev. E* **49**, 2957 (1994).
- [5] R. Muenster, M. Jarasch, X. Zhuang, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 42 (1997).
- [6] F. Simoni, O. Francescangeli, Y. Reznikov, and S. Slussarenko, *Opt. Lett.* **22**, 249 (1997).
- [7] L. Lucchetti, D. Fedorenko, O. Francescangeli, Y. Reznikov, and F. Simoni, *Opt. Lett.* **28**, 1621 (2003).
- [8] L. R. Evangelista and G. Barbero, *Phys. Rev. E*, **70** 031605, (2004).
- [9] B. Maximus, E. De Ley, A. De Meyere and H. Pauwels, *Ferroelectrics* **121**, 103 (1991).
- [10] E. Butkov, *Mathematical Physics*, (Addilson-Wesley Publishing Company, New York, 1968) Ch. 10.
- [11] P. M. Morse and H. Feshbach. *Methods of Theoretical Physics*. McGraw-Hill, New York, (1954).
- [12] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley, New York, 1997), 6th edition.

-
- [13] G.Barbero and L.R.Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006).

Capítulo 4

Efeito Memória no Fenômeno de Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras

4.1 Introdução

Neste capítulo, estudaremos o fenômeno de adsorção-dessorção de partículas neutras em um fluido isotrópico, mas levando em conta a memória do sistema. Como já dissemos anteriormente, a adsorção de partículas neutras tem grande relevância em diversos contextos como em cristais líquidos, adsorção de zeólitas em tratamentos de afluentes, etc. No capítulo anterior, estudamos a dinâmica de adsorção de partículas neutras em uma amostra em forma de *slab* com o uso de uma equação cinética nas superfícies limitantes da amostra. Contudo, em certos tipos de sistema, observa-se uma espécie de memória no fenômeno de adsorção-dessorção [1, 2]. Para levarmos em conta este novo fenômeno, faremos uso de uma equação cinética similar à usada no capítulo precedente, mas desta vez levando em conta a memória do sistema com o acréscimo de um *kernel* não-singular na equação cinética.

Usando um procedimento baseado na transformada de Laplace, conseguimos determinar a evolução na densidade de partículas adsorvidas com o uso de três *kernels* diferentes, os quais podem ser associados à adsorção química, adsorção física ou ao caso em que ambos

os processos ocorrem simultaneamente.

4.2 O Modelo

Consideramos novamente uma amostra em forma de *slab* contendo um fluido isotrópico e dopado com partículas neutras que podem se difundir por esta amostra. Supomos que a amostra tenha espessura d e as superfícies limitantes são colocadas em $z = \pm d/2$, como mostrado na figura 3.1. Em um sistema onde as grandezas físicas relevantes dependem apenas da coordenada z , as partículas devem se difundir obedecendo à equação

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = 0. \quad (4.1)$$

Para resolvermos esta equação, tomamos a transformada de Laplace na variável temporal (4.1), adotando a notação $F(z, s) = \mathcal{L}\{\rho(z, t)\}$. A razão para a escolha deste método de solução ficará clara em breve. Assim, temos

$$D \frac{d^2 F(z, s)}{dz^2} = sF(z, s) - \rho(t = 0). \quad (4.2)$$

Como $\rho(t = 0) = \rho_0$, a equação pode ser escrita na forma

$$\frac{d^2 F(z, s)}{dz^2} - \frac{s}{D} F(z, s) = -\frac{\rho_0}{D}, \quad (4.3)$$

que tem a solução:

$$F(z, s) = \frac{\rho_0}{s} + A \sinh[\alpha z] + B \cosh[\alpha z]. \quad (4.4)$$

onde $\alpha = \sqrt{s/D}$. Como temos um sistema confinado onde o que acontece em uma superfície deve ser igual ao que acontece na outra, podemos admitir que nossa distribuição de partículas seja uma função par, ou seja, $F(z, s) = F(-z, s)$, ou

$$F(z, s) = \frac{\rho_0}{s} + B \cosh[\alpha z]. \quad (4.5)$$

Além da densidade volumétrica, temos que levar em conta também a densidade de partículas adsorvidas nas superfícies. Para levar em conta a dinâmica da superfície, podemos

fazer uso de uma equação de balanço como a que usamos no capítulo precedente. Contudo, desta vez vamos usar uma equação modificada com a introdução de um *kernel* que pode levar em conta a memória do sistema no fenômeno de adsorção-dessorção. Esta equação é mais geral e contém a equação anterior como caso limite para um *kernel* apropriado. Assim, podemos escrever a densidade de partículas adsorvidas $\sigma(t)$ como [3]:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa\rho(-d/2, t) - \int_0^t K(t - \bar{t})\sigma(\bar{t})d\bar{t}. \quad (4.6)$$

Vale a pena lembrar que esta equação é do tipo “integral de memória”, conforme vimos na seção 2.6.1-eq. (2.30). Se tomarmos a transformada de Laplace de (4.6), fazendo $G(s) = \mathcal{L}\{\sigma(t)\}$, teremos:

$$sG(s) - \sigma(t = 0) = \kappa F(-d/2, s) - K(s)G(s). \quad (4.7)$$

Podemos supor que, inicialmente, todas as partículas estão no volume, ou seja $\sigma(t = 0) = 0$. Assim, da equação (4.7), temos

$$G(s) = \frac{\kappa F(-d/2, s)}{s + K(s)}, \quad (4.8)$$

ou, usando a equação (4.5) para $F(-d/2, s)$,

$$G(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s(s + K(s))} + \frac{\kappa B(s) \cosh[\alpha d/2]}{(s + K(s))}. \quad (4.9)$$

Resta-nos então, antes de inverter a transformada, determinar $B(s)$. Para isto, usamos a condição de conservação de partículas já utilizada, eq. (3.3)

$$2\sigma(t) + \int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t)dz = \rho_0 d,$$

ou, com a transformada,

$$2G(s) + \int_{-d/2}^{d/2} F(z, s)dz = \frac{\rho_0 d}{s}. \quad (4.10)$$

A integral pode ser avaliada separadamente:

$$\int_{-d/2}^{d/2} F(z, s) dz = \int_{-d/2}^{d/2} \left(\frac{\rho_0}{s} + B(s) \cosh[\alpha z] \right) dz = \frac{\rho_0 d}{s} + \frac{2B(s)}{\alpha} \sinh[\alpha d]; \quad (4.11)$$

logo, a equação (4.10) torna-se

$$G(s) + \frac{B}{\alpha} \sinh[\alpha d/2] = 0. \quad (4.12)$$

Substituindo-se então (4.9) em (4.12), teremos

$$\frac{\kappa \rho_0}{s(s + K(s))} + \frac{\kappa B(s) \cosh[\alpha d/2]}{(s + K(s))} + \frac{2B(s)}{\alpha} \sinh[\alpha d/2] = 0, \quad (4.13)$$

ou, resolvendo para $B(s)$,

$$B(s) = - \frac{\kappa \rho_0}{\kappa s \cosh[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}] + \sqrt{\frac{D}{s}} s (K(s) + s) \sinh[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}]}. \quad (4.14)$$

Podemos agora escrever a equação que governa a densidade de partículas nas superfícies, apenas substituindo (4.14) em (4.9). Assim, chegamos à seguinte relação [3]

$$G(s) = \frac{\kappa \rho_0}{s(s + K(s))} - \frac{\kappa^2 \rho_0 \cosh[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}]}{s(s + K(s)) [\kappa \cosh[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}] + \sqrt{\frac{D}{s}} (s + K(s)) \sinh[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}]]}. \quad (4.15)$$

Só podemos prosseguir agora se conhecermos quem é o *kernel* $K(t)$. Cada escolha possível para este *kernel* representa uma dinâmica diferente no fenômeno de adsorção-dessorção. Vamos analisar três casos distintos neste trabalho.

4.2.1 Caso Delta

Primeiramente, vamos analisar o caso em que o *kernel* é dado por

$$K(t) = \frac{1}{\tau^2} \delta(t/\tau), \quad (4.16)$$

onde τ é um parâmetro conectado com a taxa de dessorção, ou seja, um tempo característico relacionado com a taxa de dessorção. Do ponto de vista microscópico, o produto entre os

parâmetros κ e τ é da ordem da distância na qual a interação entre o adsorvente e o adsorvato no fenômeno de adsorção é relevante [4]. Tal *kernel* tem como Transformada de Laplace inversa

$$K(s) = \frac{1}{\tau}. \quad (4.17)$$

Este *kernel* corresponde ao limite da equação usual apresentada na seção anterior, ou seja, $d\sigma(t)/dt = \kappa\rho(-d/2, t) - \sigma(t)/\tau$. Este caso é relevante para um processo onde haja apenas adsorção química. Neste caso, nós admitimos que a molécula não tenha memória do seu estado precedente, ou seja, ela é adsorvida e não volta para o meio, sendo um processo puramente Markoviano [5]. Por esta razão, o *kernel* é uma função localizada do tempo, como foi mostrado em (2.31). Na teoria de relaxação dielétrica, um *kernel* como este é usado para descrever uma resposta rápida do material dielétrico a uma excitação externa e está conectado a ϵ_∞ [6].

Agora podemos, usando (4.17), reescrever a equação para $G(s)$, (4.15), como

$$G(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s(s + 1/\tau)} - \frac{\kappa^2\tau^2\rho_0}{s(1 + s\tau)(\kappa\tau + \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{s}}(1 + s\tau) \tanh[\frac{d\sqrt{s}}{2\sqrt{D}}])}. \quad (4.18)$$

Para determinarmos $\sigma(t)$, temos que encontrar a inversa de (4.18). A inversão do primeiro termo pode ser feita via decomposição em frações parciais [7], e é obtida facilmente. Este procedimento nos dá:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\kappa\rho_0}{s(s + 1/\tau)} \right\} = \kappa\rho_0\tau(1 - e^{-t/\tau}). \quad (4.19)$$

O segundo termo de (4.18) é a convolução de duas funções, a saber:

$$F_1(s) = \frac{1}{s(s\tau + 1)}, \quad (4.20)$$

e

$$F_2(s) = \frac{1}{\kappa\tau + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau) \tanh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}]}. \quad (4.21)$$

A função $F_1(s)$ tem inversa simples, é exatamente a mesma feita no primeiro termo. Para a inversa de $F_2(s)$, usamos a integral de Bromwich [8] com uma integral no plano complexo. Mais claramente [8], calculamos

$$F_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ts} F_2(s) ds, \quad (4.22)$$

onde γ é a reta que delimita os pólos da função a ser invertida, ou seja, a função converge neste intervalo.

Para resolver esta integral, podemos usar a teoria dos resíduos. Sendo assim, devemos determinar os pólos da função. No nosso caso, basta igualar o denominador de $F_2(s)$ a zero. Os pólos encontrados são periódicos e determinados substituindo-se s por $-\beta_n^2$ (raízes da equação). Temos então a seguinte relação

$$\tan[X_\beta] = \frac{\tau_D}{4\tau_\kappa} \frac{\tau X_\beta}{(X_\beta^2 \tau - \tau_D/4)} \rightarrow \tan[X_\beta] = \left(\frac{\tau_D}{4\tau_\kappa}\right) \frac{X_\beta}{X_\beta^2 - \tau_D/4\tau}, \quad (4.23)$$

onde foi usado $\tau_D = d^2/D$ e $\tau_\kappa = d/2\kappa$, e $d\beta_n/2\sqrt{D} = X_\beta$, lembrando que β_n são as raízes da equação de autovalores. Vale a pena salientar que esta equação para os pólos é exatamente a mesma equação encontrada no problema anterior para os autovalores (3.20), o que era esperado, já que estamos tratando o mesmo problema por métodos diferentes. Como os pólos são de primeira ordem, podemos calcular o resíduo em $s = -\beta_n^2$ usando a relação [7]

$$Res(s = -\beta_n^2) = \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} (s + \beta_n^2) F_2(s) e^{ts}, \quad (4.24)$$

sendo que o termo exponencial vem da contribuição da integral de Bromwich. Como temos infinitos pólos, nossa solução deve ser dada em termos de uma série. Logo a densidade de partículas adsorvidas $2\sigma(t)/\rho_0 d$ é dada por

$$\frac{2\sigma}{\rho_0 d} = \frac{\tau}{\tau_\kappa} (1 - e^{-t/\tau}) - \sum_i \frac{4\tau^2/\tau_\kappa^2 X_i [e^{-4X_i^2 t/\tau_D} - 1 + 4\tau/\tau_D (-e^{-t/\tau} + 1)] \cos^2[X_i]}{(-1 + 4X_i^2)[-2X_i + 8X_i^3 \tau/\tau_D + (1 + 4X_i^2 \tau/\tau_D) \sin[2X_i]]}, \quad (4.25)$$

onde X_i são as raízes da equação (4.23). O comportamento da densidade de partículas é crescente com o tempo para os primeiros instantes e depois satura. O gráfico de $2\sigma/\rho_0 d$

pelo tempo é mostrado na figura (4.1) para os mesmos valores de tempos característicos do gráfico contínuo da figura (3.2) e, como pode se ver, trata-se do mesmo gráfico, como já esperávamos [3, 9].

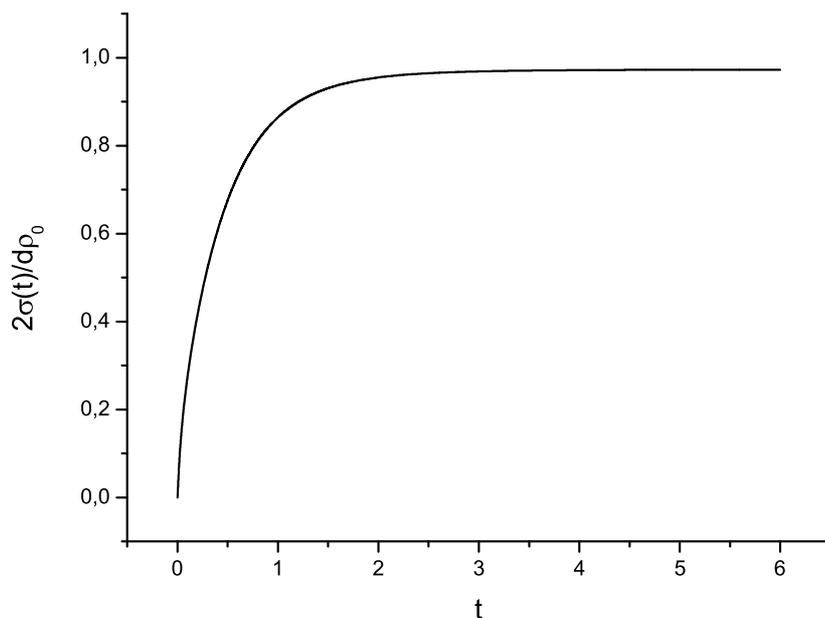


Figura 4.1: $\tau_D = 4\tau = 40\tau_\kappa$

4.2.2 Caso Exponencial-Efeito Memória

Agora, vamos analisar o caso em que o efeito de adsorção-dessorção está presente. Este tipo de análise pode ser relevante para o caso em que haja somente adsorção física no problema. Para descrevermos este caso, imaginamos um tipo de memória nas superfícies limitantes da amostra. Assim, devemos escolher um *kernel* do tipo (2.35), ou, mais claramente,

$$K(t) = \frac{1}{\tau\tau_a} e^{-t/\tau_a}, \quad (4.26)$$

onde τ_a tem dimensão de tempo, e seu significado físico ficará mais claro em breve. Um *kernel* similar a (4.26) é usado na teoria de dielétricos para descrever o fenômeno de relaxação nestes meios quando um campo externo e dependente do tempo é aplicado. Neste

caso, o tempo de relaxação está conectado com a fricção, descrevendo a interação de um dado dipolo elétrico com o meio. Este tempo intrínseco do problema é da ordem do tempo necessário para o dipolo seguir a variação temporal do campo elétrico externo. Este fenômeno está conectado com a “memória” do meio dielétrico. Para o sistema que estamos tratando, supondo que haja apenas adsorção física, admitimos que a escolha de um *kernel* como este seja para descrever a memória do sistema na colisão da molécula com a superfície. Neste processo, a molécula tem uma “memória” do precedente estado, ou seja, durante um período de tempo, este efeito memória é importante para a configuração futura da molécula na superfície [3]. Este *kernel* tem como transformada de Laplace

$$K(s) = \frac{1/\tau_a}{(s + 1/\tau_a)\tau}.$$

Desta forma, podemos escrever a equação (4.15) como

$$G(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s(s + \frac{1/\tau_a}{(s+1/\tau_a)\tau})} - \frac{\kappa^2\rho_0 \cosh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}]}{s(s + \frac{1/\tau_a}{(s+1/\tau_a)\tau})[\kappa \cosh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}] + \sqrt{\frac{D}{s}}(s + \frac{1/\tau_a}{(s+1/\tau_a)\tau}) \sinh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}]]}. \quad (4.27)$$

Para investigar a dinâmica das partículas adsorvidas, devemos agora inverter a equação (4.27). O primeiro termo desta equação pode ser invertido facilmente usando um procedimento de frações parciais, ou simplesmente o teorema de convolução [7]:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\kappa\rho_0}{s(s + \frac{1/\tau_a}{(s+1/\tau_a)\tau})} \right\} = \tau\kappa\rho_0 \left(1 - e^{-t/2\tau_a} \left[\cosh \left[\frac{t\sqrt{-4\tau_a + \tau}}{2\tau_a\sqrt{\tau}} \right] + \frac{(-2\tau_a + \tau)\sinh \left[\frac{t\sqrt{-4\tau_a + \tau}}{2\tau_a\sqrt{\tau}} \right]}{\sqrt{\tau}\sqrt{-4\tau_a + \tau}} \right] \right). \quad (4.28)$$

O segundo termo de (4.27) é a convolução de duas funções:

$$F_1(s) = \frac{1}{s(s + \frac{1/\tau_a}{(s+1/\tau_a)\tau})}, \quad (4.29)$$

e

$$F_2(s) = \frac{1}{\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}}(s + \frac{1/\tau_a}{(s+1/\tau_a)\tau}) \tanh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}]}. \quad (4.30)$$

Como vimos, $F_1(s)$ tem inversão fácil: equação (4.28). Para a inversa de $F_2(s)$, usamos novamente a integral de Bromwich, Eq. (4.22), por meio da técnica de resíduos [7]. Devemos então determinar primeiramente os pólos da função, que são de primeira ordem. Existem infinitos pólos, e estes são encontrados fazendo:

$$\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(s + \frac{1/\tau_a}{(s + 1/\tau_a)\tau} \right) \tanh\left[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right] = 0, \quad (4.31)$$

que tem solução para todo $s = -\beta_n^2$, ou

$$\tan[X_\beta] = \frac{X_\beta(4X_\beta^2 \frac{\tau_a}{\tau_D} - 1) \frac{\tau}{\tau_\kappa}}{1 - 4X_\beta^2 \frac{\tau}{\tau_D} (1 - 4X_\beta^2 \frac{\tau_a}{\tau_D})}, \quad (4.32)$$

que recai em (4.23) quando $\tau_a \rightarrow 0$.

Voltemos agora para o cálculo da inversa de $F_2(s)$. Para isto, devemos encontrar o resíduo em $s = -\beta_n^2$. Assim

$$Res(s = -\beta_n^2) = \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} \left[(s + \beta_n^2) \frac{e^{ts}}{\left[\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(s + \frac{1/\tau_a}{(s + 1/\tau_a)\tau} \right) \tanh\left[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right] \right]} \right]. \quad (4.33)$$

Se aplicarmos o limite diretamente, teremos uma indeterminação do tipo 0/0. Aplicamos então a regra de L'Hôpital derivando o numerador e o denominador. Com a derivada do numerador, obtemos somente a exponencial $e^{-\beta_n^2 s}$ (quando tomado o limite). Note que este é o único termo de $F_2(s)$ que entra na integral de convolução, pois somente este depende do tempo. Antes de efetuarmos a derivada do denominador, podemos usar as relações conhecidas e já usadas para reescalar o denominador. Note que podemos escrevê-lo como

$$d \left[\frac{\kappa}{d} + \sqrt{\frac{D}{d^2 s}} \left(s + \frac{1/\tau_a}{(s + 1/\tau_a)\tau} \right) \tanh\left[\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right] \right], \quad (4.34)$$

ou

$$d \left[\frac{1}{2\tau_\kappa} + \sqrt{\frac{1}{s\tau_D}} \left(s + \frac{1/\tau_a}{(s + 1/\tau_a)\tau} \right) \tanh\left[\frac{\sqrt{s\tau_D}}{2}\right] \right], \quad (4.35)$$

onde utilizamos as relações conhecidas $\tau_\kappa = d/2\kappa$ e $\tau_D = d^2/D$. Esta relação para o denominador de $F_2(s)$ independe da escolha do *kernel*, ou seja, tem a forma

$$d\left[\frac{1}{2\tau_\kappa} + \sqrt{\frac{1}{s\tau_D}} (s + K(s)) \tanh\left[\frac{\sqrt{s\tau_D}}{2}\right]\right]. \quad (4.36)$$

Realizando estes procedimentos, podemos determinar a forma final da equação para a densidade de partículas adsorvidas quando o efeito memória está presente no sistema. Esta equação, apesar de simples, é muito grande para ser apresentada neste trabalho, e sua manipulação é feita computacionalmente, usando-se o software *Mathematica*¹. Na figura (4.2) é mostrado o comportamento de $\sigma(t)$ com o tempo. O efeito memória, conectado com o *kernel* (4.26), é responsável por um comportamento não-monótono de $\sigma(t)$. Este comportamento pode ser interpretado da seguinte maneira: quando o processo de adsorção começa, um grande número de partículas vindas do volume são adsorvidas. Contudo, algumas destas partículas têm energia maior do que a energia do poço de potencial adsorvente, e por isto, elas voltam para o volume (dessorvidas) após perderem a energia suficiente para saírem deste poço. Quando são adsorvidas novamente, uma nova quantidade de energia é perdida e são novamente dessorvidas. O fenômeno continua até que a energia perdida pela partícula seja tal que o estado estacionário seja alcançado [3]. Este processo tem um tempo característico de duração τ_a . Na figura (4.2), usamos valores de tempos característicos reescalados em termos de τ , e com os valores de tempo utilizados no capítulo anterior.

Quanto à densidade volumétrica, teremos comportamentos semelhantes aos encontrados no capítulo 3. Isto porque este efeito ocorre nas superfícies limitantes da amostra e por tratar-se um fenômeno puramente dinâmico.

4.2.3 Caso Misto - Adsorção Química e Física Simultaneamente

Como um último exemplo vamos estudar um caso misto, ou seja, uma combinação dos dois *kernels* estudados até agora. Este caso pode ser relevante para um sistema em que adsorção química e adsorção física estão presentes, cada um com tempo característico diferente, τ_1 e τ_2 . Como já mencionamos anteriormente, este processo em que ambos os mecanismos de adsorção ocorrem no mesmo sistema não é incomum [10]. Seja este *kernel*

¹versão 2.2.3-Licença N. L2577-1098

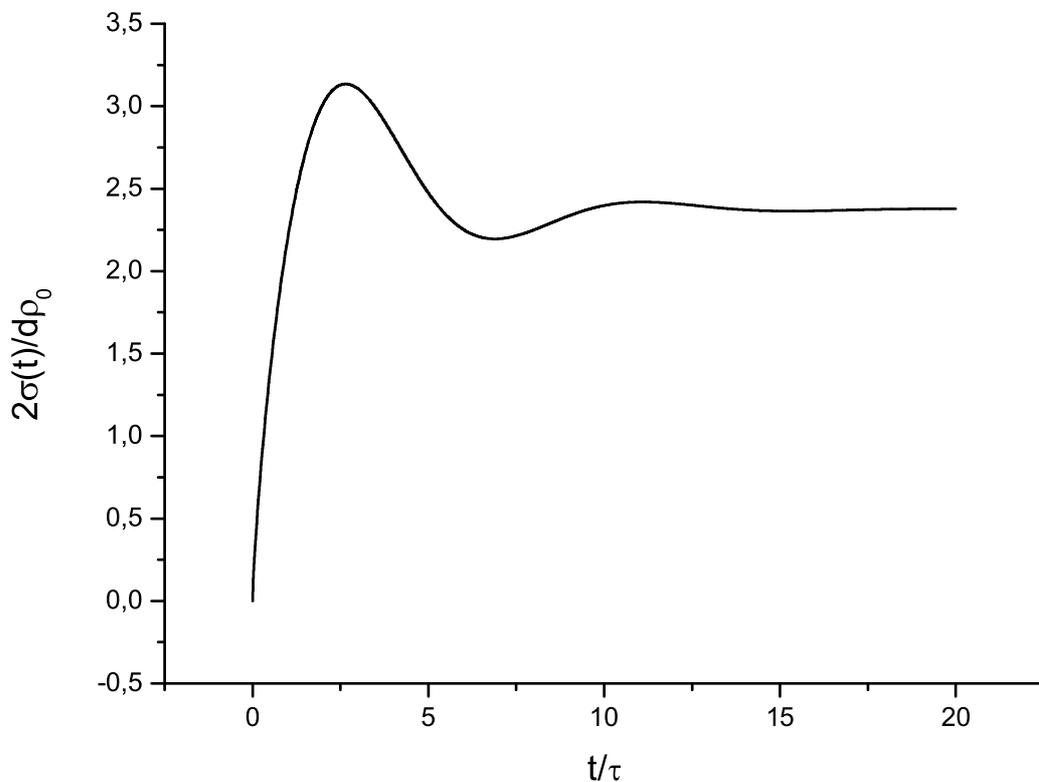


Figura 4.2: $\tau_D = 4\tau$; $\tau_\kappa = 0.1\tau$ e $\tau_a = 1.5\tau$

$$K(t) = \frac{1}{2\tau_1\tau_a}e^{-t/\tau_a} + \frac{1}{2\tau_2\tau} \delta(t/\tau) \quad (4.37)$$

cuja transformada de laplace é

$$K(s) = \frac{1/\tau_a}{2(s + 1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau_2}, \quad (4.38)$$

onde o fator 2 nos garante o limite da delta de Dirac para $\tau_a \rightarrow 0$ e $\tau_1 \rightarrow \tau_2 \rightarrow \tau$. O procedimento de inversão é o mesmo utilizado nos dois casos precedentes. Assim, podemos escrever a equação para $G(s)$, (4.15), para o caso em que $\tau_2 = \tau$, a saber:

$$G(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s(s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau})} - \frac{\kappa^2\rho_0 \cosh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}]}{s(s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau})[\kappa \cosh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}] + \sqrt{\frac{D}{s}}(s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau}) \sinh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}]]}. \quad (4.39)$$

Usando mais uma vez a integral de Bromwich fazemos a inversão no plano complexo utilizando o método dos resíduos. Novamente, temos a convolução de duas funções

$$F_1(s) = \frac{1}{s(s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau})}, \quad (4.40)$$

e

$$F_2(s) = \frac{1}{\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}}(s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau}) \tanh[\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}]}, \quad (4.41)$$

ou

$$F_2(s) = \frac{1}{d \left[\frac{1}{2\tau\kappa} + \sqrt{\frac{1}{s\tau D}} \left(s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau} \right) \tanh\left[\frac{\sqrt{s\tau D}}{2}\right] \right]}, \quad (4.42)$$

onde utilizamos o mesmo procedimento da equação (4.36).

A inversa de $F_1(s)$ pode ser feita por frações parciais ou usando o teorema de convolução.

Assim

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\kappa\rho_0}{s(s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau})} \right\} = \kappa\rho_0\tau_R \left(1 + \frac{e^{-\frac{t[\Delta+2\tau_1(\tau_a+2\tau)]}{8\tau_a\tau_1\tau}}}{\Delta} \left[-\frac{\Delta}{2} \left(1 + e^{\frac{\Delta t}{\tau_a\tau_1\tau}} \right) - \tau_a\tau_1 - 2\tau_a\tau + 2\tau_1\tau \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - e^{\frac{\Delta t}{4\tau_a\tau_1\tau_2}} (2\tau_1\tau - \tau_a\tau_1 - 2\tau_a\tau_2) \right] \right), \quad (4.43)$$

onde $\Delta = 2\sqrt{\tau_1(\tau_1(\tau_a + 2\tau))^2 - 8\tau_a\tau(\tau_1 + \tau)}$ e $\tau_R = \tau_1\tau/(\tau_1 + \tau)$.

Trabalhando agora com o segundo termo de (4.39), podemos determinar a densidade superficial de cargas adsorvidas quando o sistema está sujeito aos dois mecanismos de adsorção. Fazendo o denominador de (4.42) igual a zero, conseguimos a equação para os pólos. Estes serão os autovalores da série representando a inversa de $G(s)$. Estes autovalores são encontrados por meio da equação

$$\tan[X_\beta] = \frac{2X_\beta(1 - 4X_\beta^2 \frac{\tau_a}{\tau_D}) \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_\kappa}}{4X_\beta^2 \frac{\tau_1}{\tau_D} (\tau_a + 2\tau_2) - (\tau_1 + \tau_2) - 24X_\beta^4 \frac{\tau_a \tau_1 \tau_2}{\tau_D^2}}. \quad (4.44)$$

Voltemos agora ao problema da inversão. A inversa de (4.42) é feita através da integral de Bromwich. Para isto devemos calcular os resíduos da função. Note que os pólos da equação são dados pela equação de autovalores para todo $s = -\beta_n^2$. Assim, pela inversa do primeiro termo de (4.33) e realizando a integral de convolução de $F_1(s)$ e $F_2(s)$, teremos $\sigma(t)$. Contudo, assim como no caso anterior, esta é equação é muito grande para ser mostrada aqui, e sua manipulação é feita computacionalmente, usando-se o software *Mathematica*².

O gráfico $2\sigma/\rho_0 d$, para certos valores dos tempos característicos do sistema, é mostrado na figura 4.3. Da mesma forma que construímos o gráfico com o *kernel* exponencial, usamos valores de tempo característicos com base nos encontrados no capítulo anterior, todos reescalados com o tempo característico τ [3]. Como podemos notar, o sistema começa em um processo de rápida adsorção, caracterizado pela adsorção química que, neste caso, é mais rápida. No entanto, o efeito de colisão das partículas com o substrato (característico da adsorção física), faz com que algumas partículas sejam desorvidas para o volume novamente. Este processo não é tão longo quanto o caso em que temos apenas adsorção física, pois o processo químico tende a estabilizar o sistema rapidamente, como podemos ver claramente na figura, onde a saturação se dá muito mais rapidamente do que no processo onde temos apenas a adsorção física.

²versão 2.2.3-Licença N. L2577-1098

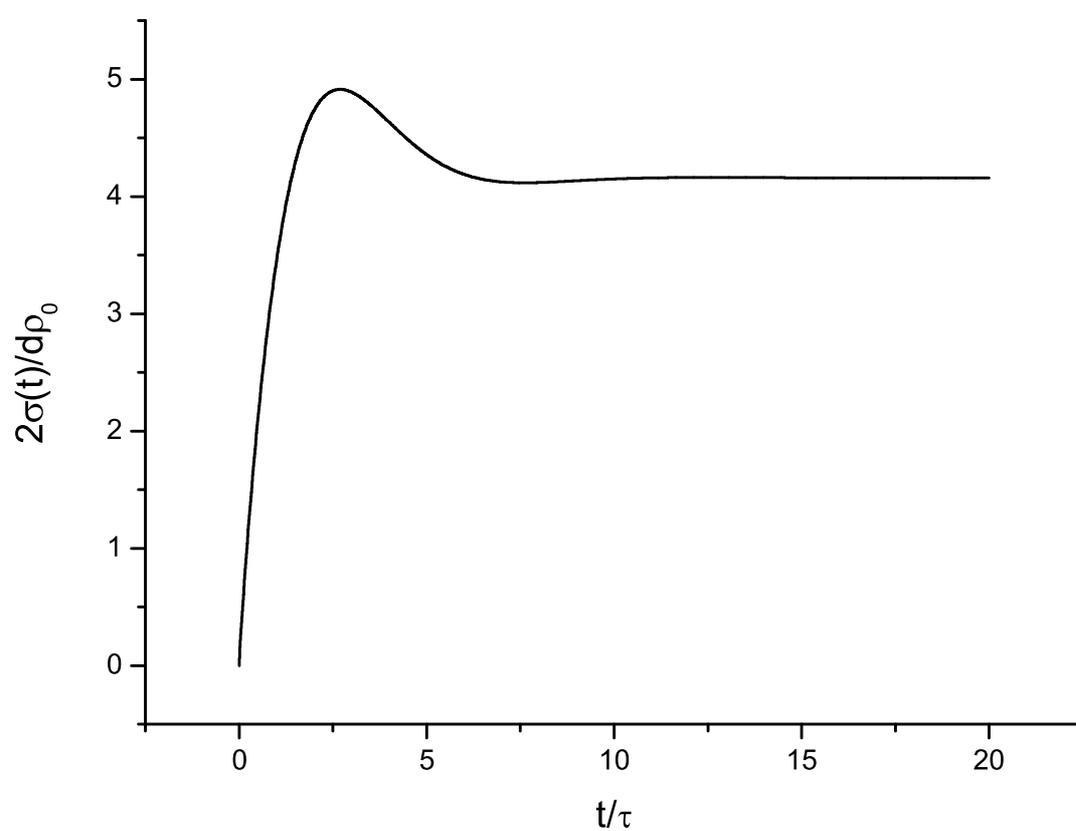


Figura 4.3: $\tau_D = 4\tau$; $\tau_1 = .8\tau$; $\tau_\kappa = 0.1\tau$ e $\tau_a = 1.5\tau$

Referências Bibliográficas

- [1] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (Wiley, New York, 1996).
- [2] J. S. Quinton and P. C. Dastoor, *Surf. Interface Anal.* **30**, 25 (2000).
- [3] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista and G. Barbero, *Phys. Rev. E.* **75**, 042601 (2007).
- [4] L.R.Evangelista, G.Barbero, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis).
- [5] R. Hilfer, *Application of Fractional Calculus in Physics* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [6] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1984).
- [7] E. Butkov, *Mathematical Physics*, (Addilson-Wesley Publishing Company, New York, 1968) Chs. 2 e 5.
- [8] D. G. Duffy, *Transform Methods for Solving Partial Differential Equations*, (CRC Press, 1994), 1th edition.
- [9] L. R. Evangelista and G. Barbero, *Phys. Rev. E*, **70** 031605, (2004).
- [10] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley, New York, 1997), 6th edition.

Capítulo 5

Equação Cinética e Efeito Memória Para Sistemas em Contato com Um Reservatório

5.1 Introdução

Como já vimos, o fenômeno de adsorção na interface fluido-sólido é usualmente descrito em termos de um processo de adsorção química ou de adsorção física. Como a distinção entre por qual mecanismo de adsorção a molécula foi adsorvida não é totalmente clara a priori, considera-se que uma determinada molécula foi adsorvida quimicamente quando a energia de adsorção é maior do que a energia requerida para a adsorção física (tipicamente menor do que 10 Kcal/mol). Contudo, uma molécula pode ser adsorvida através dos dois processos, como já havíamos comentado. É de se esperar que a situação mais comum seja aquela em que a adsorção física e química estejam presentes simultaneamente. Logo, uma completa descrição da dinâmica de uma interface fluido-sólido deve ser aquela em que ambos os processos estejam presentes. Experimentalmente, existem vários trabalhos disponíveis na literatura que estudam a dinâmica de adsorção-dessorção para diversos tipos de sistema, entre os quais, podemos citar como mais importantes aqueles em que temos uma superfície que adsorve determinadas moléculas, fornecidas constantemente por um

reservatório com o qual a superfície esteja em contato. Entretanto, teoricamente, existem poucos trabalhos que dão conta da cinética de adsorção-dessorção, e principalmente que diferencie entre adsorção física e química num sistema dessa natureza.

O objetivo deste capítulo é estudar a dinâmica de adsorção-dessorção utilizando a mesma equação proposta no capítulo anterior (4.6). Contudo, desta vez analisaremos um sistema em que a espessura da amostra é muito grande, ou seja, $d \rightarrow \infty$. Isto significa que a densidade volumétrica de partículas pode ser considerada constante na equação (4.1), o que fisicamente pode ser entendido como se o sistema estivesse em contato com um reservatório. Uma análise é realizada então para cada tipo de processo, de adsorção física, química, e quando ambos estão presentes. Uma comparação qualitativa do modelo é feita, e no final, um ajuste de dados experimentais é realizado, mostrando que o modelo pode ser utilizado para descrever a dinâmica em sistemas como estes.

5.2 O Modelo

Consideramos um substrato sólido, colocado em $z = 0$ em um sistema de coordenadas cartesianas tal que z é o eixo normal a superfície, em contato com um fluido isotropico, na região em que $z > 0$, sendo que as moléculas constituintes deste fluido sejam neutras (sem cargas coulombianas) e podem ser adsorvidas pela superfície limitante da amostra, conforme vemos na figura.

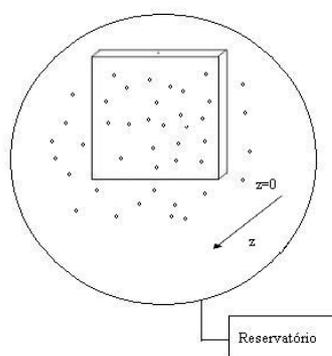


Figura 5.1: Amostra em contato com um reservatório.

Como nos capítulos anteriores, denotamos a densidade de partículas adsorvidas por $\sigma(t)$, e a densidade de partículas no volume por $\rho(z, t)$. Usualmente, sistemas como estes são descritos utilizando-se o modelo de Langmuir, considerando-se uma equação cinética como a utilizada no capítulo 3, Eq. (3.4) Como lá, temos no equilíbrio $\rho = \rho_{eq}$, que nos leva à condição $\sigma_{eq} = \rho_{eq}\kappa\tau$, lembrando, mais uma vez, que $\kappa\tau$ é um comprimento característico da ordem do alcance de interação da superfície com uma dada molécula.

Contudo, para levarmos em conta o efeito memória no sistema, vamos utilizar a equação cinética proposta no capítulo anterior, eq. (4.6), aqui reescrita na forma [3]:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa\rho(0, t) - \int_0^t \mathcal{K}(t - \bar{t})\sigma(\bar{t})d\bar{t}, \quad (5.1)$$

que contém a equação de balanço usual como um caso especial. Como estamos interessados em uma amostra em contato com um reservatório, não há sentido em resolvermos a equação de difusão para as moléculas constituintes do sistema, uma vez que o reservatório fornece partículas constantemente para o sistema [4].

A equação (5.1) pode ser resolvida usando o método de transformada de Laplace, gerando

$$s\mathcal{G}(s) - \sigma(0) = \kappa\rho(0, s) - \mathcal{K}(s)\mathcal{G}(s), \quad (5.2)$$

com $\mathcal{G}(s) = \mathcal{L}\{\sigma(t)\} = \int_0^\infty \sigma(t)e^{-st}dt$ sendo a transformada de Laplace de $\sigma(t)$, $\mathcal{K}(s) = \mathcal{L}\{\mathcal{K}(t)\}$, e $\sigma(t = 0)$ é a densidade inicial de partículas adsorvidas. Como nosso sistema está em contato com um reservatório, podemos dizer que a densidade de partículas no volume é constante, ou seja, $\rho(z, t) = \rho_0$. A partir de Eq. (5.2), obtemos

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s[s + \mathcal{K}(s)]}, \quad (5.3)$$

para $\sigma(0) = 0$. Assim, para determinarmos a densidade de partículas adsorvidas devemos inverter a transformada de Laplace. Isto só pode ser feito se soubermos quem é o *kernel* $\mathcal{K}(t)$.

5.3 Processo de Adsorção Física e Adsorção Química

Vamos começar a análise dos processo de adsorção física e química para estes tipos de sistema. Primeiramente, vamos estudar a adsorção química. Para isto vamos considerar novamente o *kernel*

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau^2} \delta(t/\tau), \quad (5.4)$$

que como já tínhamos visto pode ser usado para estudar uma amostra onde haja apenas adsorção química, ou seja, que a molécula não tem memória de seu estado precedente. Este mecanismo de adsorção é muito usado em sistemas como os que estamos descrevendo aqui (em contato com um reservatório) [5, 6, 7].

Este caso corresponde à equação de balanço usual Eq. (2.25). Sendo $\mathcal{K}(s) = 1/\tau$ obtemos

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s[s + 1/\tau]}, \quad (5.5)$$

e, tomando a inversa de Laplace

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_M} = 1 - e^{-t/\tau}, \quad (5.6)$$

onde $\sigma_M = \kappa\rho_0\tau$ é o valor máximo da densidade de partículas adsorvidas, como podemos ver facilmente na equação (2.25) fazendo a derivada igual a zero. O comportamento de $\sigma(t)$ é monotonicamente crescente com o tempo, para tempos pequenos, e tende à saturação para tempos longos. Uma curva teórica e normalizada de $\sigma(t)$ vs t é mostrada na figura 5.2. Este comportamento é similar aos dados experimentais, como mostrado nas referências [8, 9].

Para levarmos em conta um sistema onde haja apenas adsorção física, usamos novamente o *kernel*

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau\tau_a} e^{-t/\tau_a}, \quad (5.7)$$

onde τ_a é um tempo característico conectado com a memória do sistema [3, 4]. O mecanismo de adsorção física é muito utilizado em sistemas em contato com um reservatório, como,

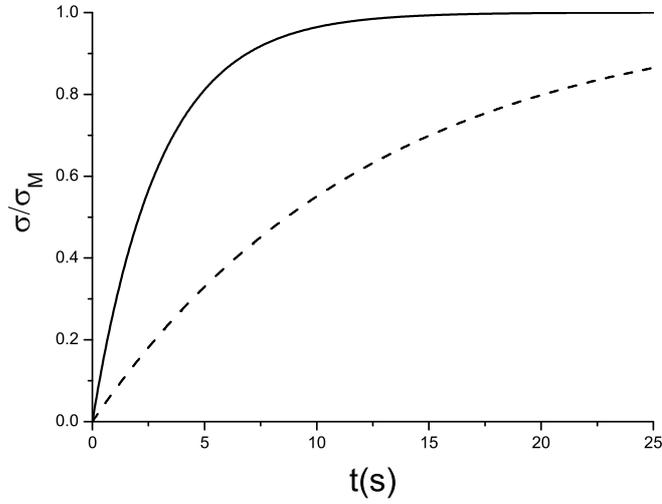


Figura 5.2: Comportamento de $\sigma(t)/\sigma_M$ vs t . A curva sólida foi calculada para $\tau = 3$ s para ilustrar a saturação. A curva tracejada foi calculada com $\tau = 0.4$ s.

por exemplo, no estudo de dissociação de titânio [10], adsorção de partículas em carvão [11], adsorção de impurezas no tratamento de afluentes, etc. Assim, é importante conhecer também o comportamento dinâmico nestes sistemas para o caso em que temos apenas o fenômeno de adsorção física.

O *kernel*, que incorpora o efeito memória no fenômeno de adsorção-dessorção com o tempo característico τ_a , tem como transformada de Laplace $\mathcal{K}(s) = 1/[(s + 1/\tau_a)\tau \tau_a]$. Logo, a equação (5.3) torna-se

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa \rho_0}{s[s + \frac{1/\tau_a}{(s+1/\tau_a)\tau}]} \quad (5.8)$$

Calculando sua inversa, temos

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_M} = 1 - e^{-t/2\tau_a} \left[\cosh(mt) - \frac{(2\tau_a/\tau - 1)}{\sqrt{1 - 4\tau_a/\tau}} \sinh(mt) \right], \quad (5.9)$$

onde $m = 1/2\tau_a \sqrt{1 - 4\tau_a/\tau}$. No limite $\tau \rightarrow 4\tau_a$, Eq. (5.9) se reduz a

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_M} = e^{-t/2\tau_a} [4\tau_a (-1 + e^{t/2\tau_a}) - t]. \quad (5.10)$$

Por fim, no limite $\tau_a \rightarrow 0$, a equação (5.9) se reduz à equação (5.6), como esperado.

Uma curva teórica e normalizada de $\sigma(t)$ vs $t(s)$ é mostrada na figura 5.3. Como podemos notar, para tempos pequenos a superfície apenas adsorve as partículas do meio, e em seguida começa o processo de dessorção, como podemos esperar devido ao efeito memória. A curva mostra bom acordo qualitativo com experimentos onde existe apenas adsorção física [8].

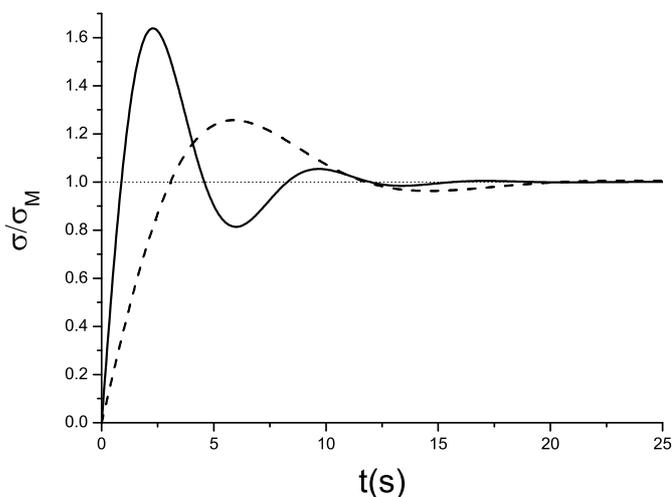


Figura 5.3: Comportamento de $\sigma(t)/\sigma_M$ vs t . A curva sólida foi calculada com $\tau = 0.8$ s e $\tau_a = 1.5$ s. A curva tracejada foi calculada para $\tau = 2.48$ s e $\tau_a = 2.25$ s, os quais correspondem aos valores encontrados no ajuste mostrado na figura 5.5

5.4 Caso Misto - Confronto Experimental

Por fim, vamos resolver a equação (5.3) levando em conta o *kernel* misto (4.37), a saber

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{2\tau_1\tau_a}e^{-t/\tau_a} + \frac{1}{2\tau_2\tau}\delta(t/\tau), \quad (5.11)$$

o qual tem como transformada de Laplace

$$\mathcal{K}(s) = \frac{1/\tau_a}{2(s + 1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau_2}. \quad (5.12)$$

Assim, a equação (5.3) torna-se

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s\left[s + \frac{1/\tau_a}{2(s+1/\tau_a)\tau_1} + \frac{1}{2\tau_2}\right]}. \quad (5.13)$$

Agora, tomando a inversa de (5.13), conseguimos para a densidade de partículas adsorvidas

$$\begin{aligned} \frac{\sigma(t)}{\sigma^*} &= 1 + \frac{e^{-\frac{t[n+2\tau_1(\tau_a+2\tau_2)]}{8\tau_a\tau_1\tau_2}}}{n} \left[-\frac{n}{2} \left(1 + e^{\frac{nt}{\tau_a\tau_1\tau_2}} \right) - \tau_a\tau_1 - 2\tau_a\tau_2 + 2\tau_1\tau_2 \right. \\ &\quad \left. - e^{\frac{nt}{4\tau_a\tau_1\tau_2}} (2\tau_1\tau_2 - \tau_a\tau_1 - 2\tau_a\tau_2) \right], \end{aligned} \quad (5.14)$$

onde $n = 2\sqrt{\tau_1(\tau_1(\tau_a + 2\tau_2)^2 - 8\tau_a\tau_2(\tau_1 + \tau_2))}$, e $\sigma^* = \kappa\rho_0\tau_R$, com $\tau_R = \tau_1\tau_2/(\tau_1 + \tau_2)$.

Para mostrarmos a validade da equação (5.14), vamos compará-la a dois conjuntos de dados experimentais. Na figura 5.4, mostramos o comportamento teórico de $\sigma(t)$ quando temos o *kernel* misto (5.11). A figura inserida refere-se à sobreposição de um dado experimental em que temos os processos de adsorção física e química [8, 9]. Como pode-se notar, o acordo qualitativo é muito bom. Este comportamento é muito parecido com o de alguns ácidos de monocamadas no qual a adsorção de natureza física comanda, mas o comportamento das cabeças das moléculas não é facilmente determinado [8]. Um comportamento como este está de acordo com o comportamento encontrado para polímeros adsorvidos em alumínio [8, 9]. Nestes sistemas, o processo de adsorção física é forte nos primeiros instantes de tempo, apresentando um máximo pronunciado e tendendo a um pequeno valor com o tempo; o processo de adsorção química, ao contrário, tem um crescimento rápido nos primeiros instantes de tempo e então tende a um valor de saturação, como mostrado na figura 5.2. Quando estes dois efeitos estão combinados, pois ocorrem simultaneamente, o comportamento é o mesmo da figura 5.4.

Como segundo exemplo, vamos agora usar a equação (5.14) para ajustarmos dados experimentais, ou seja, analisarmos o acordo quantitativo desta equação. Na figura 5.5, a densidade de partículas (normalizada) adsorvidas é mostrada em função do tempo para um sistema de organosilano adsorvidas em uma superfície coberta com óxidos. Na figura, os quadrados são dados experimentais referentes às medidas de Quinton e Dastoor [12], as quais são medidas da densidade de partículas adsorvidas com o tempo ($\sigma(t)$) para uma

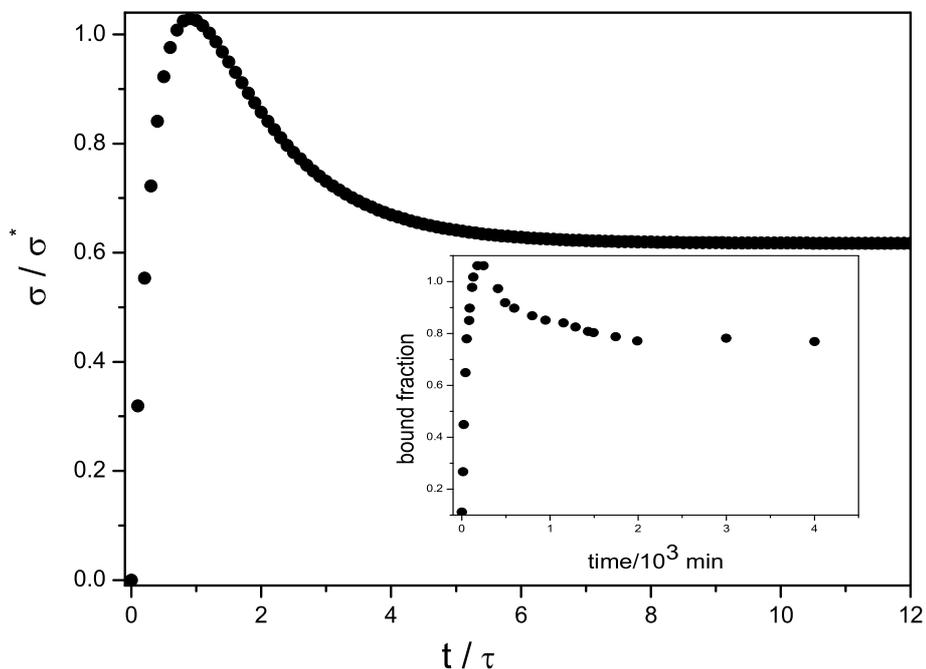


Figura 5.4: Comportamento de $\sigma(t)/\sigma^*$ vs t/τ para $\tau_1 = \tau_2 = \tau_a = \tau/3$. σ^* é o valor máximo da densidade de partículas adsorvidas pelas superfícies. O gráfico inserido (menor) é a sobreposição de dados experimentais referentes a um processo de adsorção física e química simultaneamente.

superfície coberta com óxido de ferro imerso em uma solução de 0.75% de propyltrimetoxysilano com pH 3 (Fig. 5 da Ref. [12]). A linha sólida representa o cálculo teórico usando a equação (5.14). Esta curva foi construída usando-se os tempos τ_a , τ_1 e τ_2 como parâmetros de ajuste. O resultado encontrado, que melhor ajusta os dados experimentais, foi $\tau_a \simeq 2.25$ s, $\tau_1 \simeq 1.24$ s e $\tau_2 \simeq 6.25$ s. Como podemos notar, o processo de adsorção física é o que ocorre mais rapidamente, e em seguida as partículas são adsorvidas quimicamente até que o processo se estabilize e a superfície chegue a uma saturação.

Curvas como 5.4 e 5.5 são comumente encontradas quando investigamos a dinâmica de adsorção em diversos tipos de sistemas [8, 9, 12]. Como mostramos aqui, uma possível explicação para este fenômeno é que as partículas no volume podem ser adsorvidas tanto física como quimicamente, sendo o mais prudente, quando tratamos de dinâmica de

adsorção, levar em conta que os dois processos podem ocorrer simultaneamente.

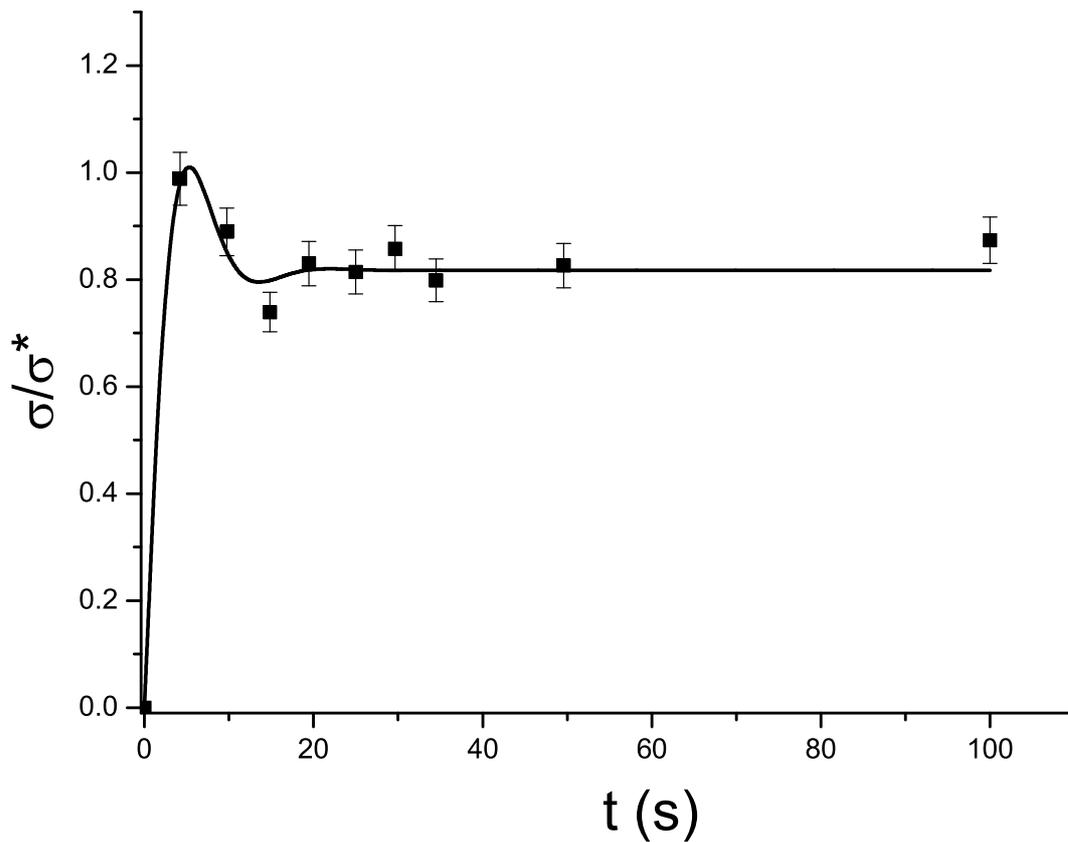


Figura 5.5: Comportamento de $\sigma(t)/\sigma^*$ vs t . Os dados experimentais (pontos) referem-se a adsorção de Organosilano em superfícies cobertas com oxido de ferro [12]. Os parâmetros encontrados no ajuste foram $\tau_a \simeq 2.25$ s, $\tau_1 \simeq 1.24$ s e $\tau_2 \simeq 6.25$ s.

Referências Bibliográficas

- [1] R. Naraoka, G. Kaise, K. Kajikawa, H. Okawa, H. Ikezawa, and K. Hashimoto, Chem. Phys. Lett. **362**, 26 (2002).
- [2] W. K. Chen, M. J. Cao, S. H. Liu, C. H. Lu, Y. Xu, and J. Q. Li, Chem. Phys. Lett. **417**, 414 (2006).
- [3] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista and G. Barbero, Phys. Rev. E. **75**, 042601 (2007).
- [4] R. S. Zola, F. C. Freire, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista and G. Barbero, Chem. Phys. Lett. **438**, 144-147 (2007).
- [5] N. Ozawa, T. Roman, H. Nakanishi, W. A. Diño and H. Kasai, Phys. Rev. B. **75**, 115421 (2007).
- [6] E. Salomon, T. Angot, N. Papageorgiou and J. M. Layet, J. Phys. Chem. C. **111**, 5721-5725, (2007).
- [7] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, A. N. Andriotis and M. Menon, J. Phys. Chem. C. **111** 6593-6596 (2007).
- [8] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley, New York, 1997), 6th edition.
- [9] T. Cosgrove, C. A. Prestidge, and B. Vincent, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86**, 1377 (1990).
- [10] J. Schmidt and W. Vogelsberger, J. Phys. Chem. B, **110**, 3955-3963 (2006).

- [11] J. T. Burde and M.M. Calbi, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 5057-5063 (2007).
- [12] J. S. Quinton and P. C. Dastoor, *Surf. Interface Anal.* **30**, 25 (2000).

Capítulo 6

Conclusões

A dinâmica de partículas neutras adsorvidas por um substrato sólido foi analisada. Neste trabalho consideramos três sistemas distintos: primeiro, estudamos a dinâmica de adsorção-dessorção para uma amostra em formato de *slab* e espessura d , contendo um fluido isotrópico qualquer e dopado com partículas neutras, utilizando uma equação de balanço usual nas superfícies limitantes da amostra. Em seguida, o mesmo tipo de amostra foi utilizada, mas desta vez levamos em conta o efeito memória na dinâmica de adsorção-dessorção. Como último caso, consideramos um sistema que contém partículas neutras que podem ser adsorvidas por um substrato sólido, e mantivemos o sistema em contato com um reservatório, de forma que a densidade de partículas é sempre constante no volume.

Na primeira parte do trabalho, estudamos uma amostra em forma de *slab*, que é a forma de amostra típica de cristal líquido nemático. Nestes contextos, o fenômeno de adsorção de partículas neutras é muito importante pois consegue-se mudar a orientação do meio com um torque óptico, devido à influência destas partículas (corantes) que são adsorvidas pelas superfícies. Por meio da equação cinética, pudemos, usando o método de séries de Fourier, determinar a dependência a densidade de partículas adsorvidas com o tempo e obter a distribuição de partículas no volume. Pode-se notar que as superfícies adsorvem durante os primeiros instantes de tempo, e depois o sistema satura, não havendo mais adsorção, o que tipicamente ocorre quando temos somente a adsorção química. Esta análise pode ser realizada para vários valores dos tempos característicos do sistema como o tempo de adsorção e o tempo de difusão. Quanto à densidade volumétrica, vimos que, dependendo

da escolha dos tempos característicos haverá um acúmulo maior ou menor de partículas próximas às superfícies. Isso porque, para certos casos, as partículas podem se difundir mais rapidamente do que as superfícies adsorvem, lavando assim a um acúmulo em frente às paredes da amostra.

Em uma segunda abordagem, estudamos o mesmo sistema, mas desta vez, levamos em conta o efeito memória na dinâmica de adsorção-dessorção. Para atacarmos o problema, usamos uma equação cinética modificada. A vantagem de uma equação como a usada é que esta contém a equação usual como caso limite, dependendo da escolha do *kernel*, além de dar conta de outros fenômenos. Como vimos, a escolha de cada *kernel* pode ser relacionada com um processo físico diferente. O primeiro *kernel*, representado pela função delta, corresponde ao caso usual mais comumente abordado. Este tipo de *kernel* pode ser utilizado para a descrição de um sistema onde haja apenas adsorção química. O segundo *kernel* estudado era representado pela função exponencial. Este *kernel* levou em conta o efeito memória devido às colisões das partículas com o substrato. Este efeito memória foi caracterizado pelo novo parâmetro temporal τ_a , e esta análise pode ser relacionada ao caso em que temos adsorção física pura. Como último *kernel*, estudamos uma combinação linear dos dois *kernels*, sugerindo que em qualquer sistema em que haja adsorção, devemos levar em conta que ambos os processos de adsorção, física e química, podem ocorrer simultaneamente. Para todos os casos tivemos uma concordância experimental com os poucos dados de que dispomos muito boa.

Finalmente, estudamos um sistema com uma superfície adsorvente tal que as partículas são fornecidas constantemente por um reservatório. O formalismo apresentado, apesar de simples, permite-nos descrever um fenômeno complexo de adsorção-dessorção, dependendo apenas da escolha do *kernel*. O efeito memória pode ser a chave para explicar fenômenos complexos observados experimentalmente. Com dois tipos de comparação com dados experimentais pudemos ver mais claramente o papel dos processos de adsorção física e adsorção química separadamente.

Possíveis extensões do formalismo desenvolvido por nós podem ser encontradas na abordagem de sistemas confinados em outras geometrias, (como, por exemplo, sistemas líquido-cristalinos confinados entre superfícies cilíndricas) ou em situações mais próximas

daquelas que são realizadas em laboratório. Um exemplo ocorre quando a adsorção é feita na presença de um termo de arrastamento (*drift*) promovido pela força gravitacional, que força as partículas a se deslocarem para a superfície inferior da amostra. Estes sistemas geralmente são utilizados para se testar a eficiência de adsorção de certos tipos de carvões. Estes ficam localizados no fundo de um *Becker*, e adsorvem alguma partícula que esteja presente na amostra. Assim, uma modificação em nosso modelo seria, além de considerar a ação de uma força de arraste gravitacional, considerarmos que somente uma das superfícies adsorve as partículas (que no caso é o fundo do *Becker*). Outra extensão seria o estudo da “batelada”, comumente estudada nos laboratórios de engenharia química. Este tipo de amostra é semelhante à descrita há pouco, mas desta vez, a amostra é agitada constantemente por um agente externo a uma temperatura de interesse. Para este caso, a extensão natural seria considerar, além do arraste gravitacional e de apenas uma superfície adsorvente, mais uma força externa na equação de difusão, tal que esta força reproduza a agitação imposta ao sistema.

Apêndice A

O Uso da Transformada de Laplace

Durante este trabalho, aplicamos muitas vezes a transformada de Laplace. A transformada de Laplace consiste em uma transformada integral com grandes aplicações, principalmente para a solução de equações diferenciais parciais. O objetivo deste apêndice é introduzir os conceitos básicos deste método de transformada integral e os procedimentos para a sua inversão no plano complexo.

A.1 A Transformada

Seja uma função definida na região $0 \leq t < \infty$, tal que t e $f(t)$ sejam reais. Assim, podemos definir a função $F(s)$, por meio da integral de Laplace

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \quad s = \text{complexo}, \quad (\text{A.1})$$

que é conhecida como a *transformada de Laplace* de $f(t)$. Simbolicamente

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\}.$$

Em geral, a integral de Laplace converge para s em uma certa região do espaço de s complexo. Uma característica geral da integral de Laplace é que esta região pode ser caracterizada por $\text{Re } s > \alpha$, onde α é uma constante real. Em outras palavras, a integral de Laplace converge a direita de uma certa região vertical no plano de s complexo.

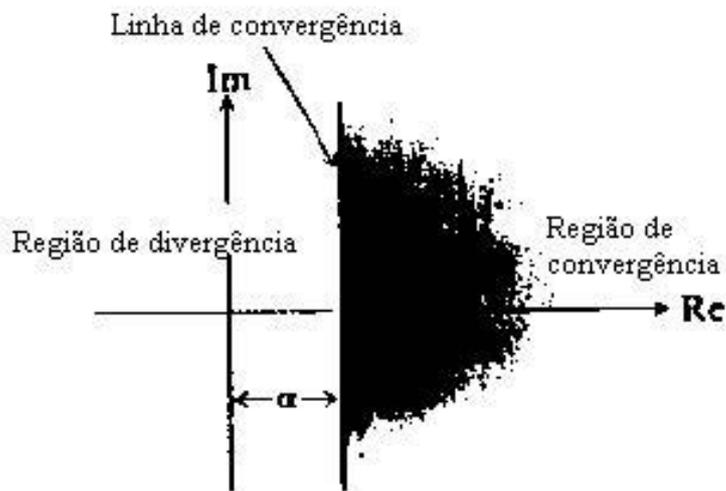


Figura A.1:

Em geral, se uma função $f(t)$ for contínua por partes e exponencial de ordem σ_0 ,¹ esta terá transformada de Laplace.

A.1.1 Propriedades da Transformada de Laplace

Uma característica fundamental da transformada de Laplace é que duas funções que sejam idênticas no intervalo $0 \leq t < \infty$, mas diferem para outros intervalos, possuem a mesma transformada de Laplace.

A transformada de Laplace é linear, ou seja, possui as propriedades

$$\text{a) } \mathcal{L}\{af(t)\} = a\mathcal{L}\{f(t)\}$$

$$\text{b) } \mathcal{L}\{f_1(t) + f_2(t)\} = \mathcal{L}\{f_1(t)\} + \mathcal{L}\{f_2(t)\},$$

uma vez que o operador é um operador integral.

A propriedade mais importante da transformada de Laplace é a relação entre $\mathcal{L}\{f(t)\}$ e $\mathcal{L}\{f'(t)\}$. Suponha que $f(t)$ seja contínua e integrável (na integral de Laplace) por partes:

$$\int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt = -(1/s)e^{-st} f(t) \Big|_0^{\infty} + 1/s \int_0^{\infty} e^{-st} f'(t) dt ,$$

¹ $|e^{-\sigma_0 t} f(t)| \leq M$, onde M é um constante real e positiva.

ou

$$s \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt = f(0) + \int_0^{\infty} e^{-st} f'(t) dt.$$

Se $f'(t)$ existe, então

$$\mathcal{L}\{f'(t)\} = s\mathcal{L}\{f(t)\} - f(0). \quad (\text{A.2})$$

Para a derivada segunda, podemos usar o mesmo tipo de raciocínio e escrever

$$\mathcal{L}\{f''(t)\} = s^2\mathcal{L}\{f(t)\} - sf(0) - f'(0). \quad (\text{A.3})$$

Em geral, para a n -ésima derivada

$$\mathcal{L}\{f^{(n)}(t)\} = s^n\mathcal{L}\{f(t)\} - \sum_{k=1}^n s^{k-1} f^{(n-k)}(0). \quad (\text{A.4})$$

A.2 O Problema da Inversão

Um dos principais usos do método de transformada de Laplace consiste em resolver equações diferenciais parciais ou ordinárias. Após transformarmos a equação e resolvê-la, nos deparamos com a inversão. O problema de inverter a transformada de Laplace não é, em geral, um problema simples. Geralmente, usamos tabelas para procurar pela função a ser invertida. Algumas vezes, a função não tem, a priori, sua inversa tabelada. Contudo, em muitos casos podemos colocar nossa função em uma forma tal que a encontremos em uma tabela. Para isto, podemos fazer o uso da linearidade da transformada de Laplace (e de sua inversa) decompondo-a em frações parciais. Uma outra forma de fazer isto é usando o teorema da convolução.

A.2.1 O Teorema da Convolução

Freqüentemente, quando resolvemos uma equação diferencial, encontramos como solução no espaço de Laplace uma função $X(s)$ cuja inversa não conhecemos. Entretanto, a estrutura de $X(s)$ é da seguinte forma

$$X(s) = F(s)G(s),$$

tal que temos

$$\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\} = f(t),$$

e

$$\mathcal{L}^{-1}\{G(s)\} = g(t),$$

ou seja, não sabemos a inversa da função principal, mas sabemos as inversas das funções que a compõem como produto. O problema fundamental é encontrar $\mathcal{L}^{-1}\{F(s)G(s)\}$ se $\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\} = f(t)$ e $\mathcal{L}^{-1}\{G(s)\} = g(t)$ forem conhecidos. A resposta está contida no chamado teorema da convolução:

Definição: A convolução de duas funções $f(t)$ e $g(t)$, representada por $(f * g)$ é definida por

$$(f * g) = \int_0^t f(\tau)g(t - \tau)d\tau. \quad (\text{A.5})$$

Observe que $(f * g) = (g * f)$, como pode ser visto facilmente pela troca de variáveis $u = t - \tau$. Desta definição segue imediatamente que

$$\mathcal{L}\{(f * g)\} = F(s)G(s),$$

e assim, podemos determinar a inversa da função mais complicada $X(s)$.

A.2.2 A Inversão da Transformada de Laplace por Integrais de Contorno

Como já dissemos, o problema da inversão nem sempre é simples. Muitas vezes não conseguimos inverter a nossa função com a ajuda das técnicas mencionadas. Nestes casos, devemos usar as poderosas ferramentas das variáveis complexas.

Em 1916, Bromwich mostrou que podemos determinar a inversa de uma transformada de Laplace por meio da integral

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-\infty i}^{c+\infty i} F(z)e^{tz} dz, \quad (\text{A.6})$$

onde c é a abscissa de convergência de Laplace. O valor de c deve ser tal que todas as singularidades devem estar à esquerda desta reta, ou seja, a parte real de c deve ser maior do que toda singularidade, de forma que possamos fechar o círculo e usar a integral de Cauchy. $F(z)$ é a função transformada de Laplace, ou

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt.$$

A prova da equação (A.6) é a seguinte: considere uma função diferenciável por partes $f(x)$ e definida para $x > 0$. Seja também a função $g(x) = f(x)e^{-cx}$. Esta pode ser representada, usando a transformada de Fourier por

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iwx} g(w) dw,$$

ou, usando a transformada inversa

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iwx} \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-iwt} g(t) dt \right] dw.$$

Contudo, sabemos que nossa função $f(x)$, e conseqüentemente $g(x)$, é definida apenas no intervalo $0 \leq x < \infty$. Logo

$$g(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iwx} \left[\int_0^{\infty} e^{-iwt} g(t) dt \right] dw.$$

Substituindo-se $g(x)$ por $f(x)e^{-cx}$ teremos

$$f(x)e^{-cx} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iwx} \left[\int_0^{\infty} e^{-iwt} f(t)e^{-ct} dt \right] dw, \quad (\text{A.7})$$

onde c deve ser tal que $\int_0^{\infty} e^{-ct}|f(t)|dt$ possa existir. Multiplicando agora ambos os lados de (A.7) por e^{cx} teremos

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{(iw+c)x} \left[\int_0^{\infty} e^{-(iw+c)t} f(t) dt \right] dw.$$

Fazendo agora a troca de variáveis $s = c + iw$, teremos

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{sx} \left[\int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \right] ds,$$

No entanto, o termo entre colchetes é a transformada de Laplace $F(s)$ de $f(x)$. Assim

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-\infty i}^{c+\infty i} F(z) e^{tz} dz. \tag{A.8}$$

Resolver a integral de Bromwich não é sempre simples. Como toda integral no plano complexo, uma série de teoremas específicos devem ser invocados em sua solução, como o teorema de Cauchy-Goursat, o lema de Jordan e o teorema dos resíduos de Cauchy. Sendo assim, uma série de cuidados deve ser tomada com relação as singularidades da função, a ordem dos pólos ou se a função é unívoca ou plurívoca, exigindo ou não as linhas de corte, onde a função não é analítica. Um exemplo da região de integração para a inversa de Laplace da função $F(s) = e^{-\beta y} / \beta s$ com $\beta = \sqrt{w^2 + s/x}$ é dada na figura A.2. A função tem um pólo simples para $s = 0$, como representado na figura. A linha de corte representa os pontos onde a função é plurívoca, ou seja, a região compreendida entre $s = -\infty$ até $s = -xw^2$, como pode-se ver facilmente trocando-se s por $re^{i\theta}$.

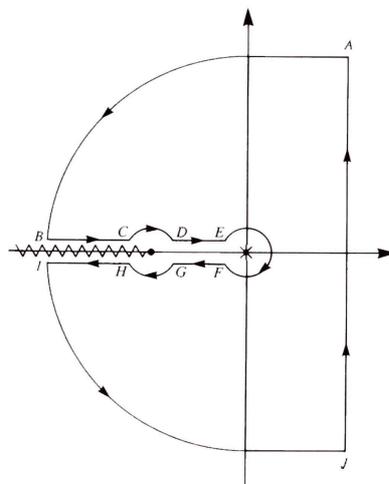


Figura A.2: Contorno de integração para a inversa de $F(s) = e^{-\beta y} / \beta s$ com $\beta = \sqrt{w^2 + s/x}$.