
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Veridiana Garcia Guimarães

ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE PARTÍCULAS NEUTRAS EM
SISTEMAS COM SUPERFÍCIES NÃO-IDÊNTICAS

Orientador: **Prof. Dr. Rafael Soares Zola**

Maringá, Maio de 2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Veridiana Garcia Guimarães

ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE PARTÍCULAS NEUTRAS EM
SISTEMAS COM SUPERFÍCIES NÃO-IDÊNTICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rafael Soares Zola - UEM (Orientador)
Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista - UEM
Prof. Dr. César Augusto Refosco Yednak - UTFPR-Pato Branco
Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi - UEM (Suplente)
Prof. Dr. Roberto Rossato - UTFPR-Apucarana (Suplente)

Maringá, Maio de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

G963a Guimarães, Veridiana Garcia
Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não-idênticas / Veridiana Garcia Guimarães. -- Maringá, 2015.
viii, 52 f. : figs.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Adsorção química. 2. Adsorção física. 3. Efeito memória. 4. Difusão anômala. I. Zola, Rafael Soares, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.132

GV5-002651

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática para a formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.	6
3.1	Representação esquemática do <i>slab</i> , considerando que ambas superfícies possuem adsorção química.	13
3.2	Comportamento de $\sigma(t)$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ para o processo de adsorção puramente química.	17
3.3	Comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para o processo de adsorção puramente química.	17
3.4	Comportamento de $\sigma(t)$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ para adsorção física com efeito memória presente.	19
4.1	Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ vs. $t^* = 4t/\tau_D$, para diferentes parâmetros, quando ambas superfícies apresentam adsorção química.	27
4.2	Comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ vs. $Z = z/d$ para alguns tempos característicos, quando ambas superfícies apresentam adsorção química com diferentes parâmetros.	28
4.3	Representação esquemática do sistema para o caso em que ocorre adsorção química na superfície em $z = 0$ e adsorção física em $z = d$	29
4.4	Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/((s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a)$	32
4.5	Comportamento temporal de $\rho(z, t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/((s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a)$	33
4.6	Comportamento temporal de $\rho(z, t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/((s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a)$, considerando $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$	34
4.7	Cinéticas das densidades superficiais de corantes adsorvidos no substrato sem irradiação de luz e com irradiação começando em diferentes momentos.	35

5.1	$(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$, para diferentes parâmetros, quando ambas superfícies apresentam adsorção química.	38
5.2	$(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/((s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a)$	39
5.3	$\text{Log}[(\Delta z)^2]$ versus $\text{Log}[t^*]$ com $t^* = 4t/\tau_D$, para os parâmetros reescalados da curva tracejada da Fig. (5.2).	40
5.4	$(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$. Para os três <i>plots</i> , $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_d/\tau_0 = 1$. A linha sólida é calculada admitindo que ambas as superfícies são descritas por $\mathcal{K}_i(s) = 1/\tau_i$, quando $\tau_{\kappa_0} = \tau_{\kappa_d}/10$. Os círculos abertos representam o caso em que a superfície em $z = 0$ realiza quimissorção (função delta) e a superfície em $z = d$ realiza fisissorção (função exponencial). Neste caso, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$. A curva tracejada é calculada para $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$	41

*"A satisfação está no esforço e
não apenas na realização final."*

Mohandas Karamchand Gandhi

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que contribuíram, seja de forma direta e/ou indireta, para a realização deste trabalho:

Primeiramente, a Deus. Aos meus pais, João Batista Guimarães Gomes e Tereza Garcia Gomes e aos meus irmãos, Wander G. Guimarães e Wanessa G. Guimarães, que sempre me serviram de alicerce em todos os momentos da minha vida, e nesse em especial, me apoiando, incentivando e acreditando no meu potencial para finalizar mais essa etapa na minha caminhada profissional.

Ao Prof. Dr. Rafael Soares Zola, pela orientação e paciência, por todo conhecimento passado e pela confiança depositada para realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista, pelos esclarecimentos e discussões, que muito acrescentaram e foram imprescindíveis para a realização deste.

Aos meus amigos da pós-graduação, pela ajuda e apoio, pelos momentos de descontração, partilha e troca de conhecimentos.

Aos funcionários do Departamento de Física, em especial Mônica.

As agências que financiaram este projeto, Capes e Fundação Araucária.

Resumo

Os fenômenos de difusão e adsorção em interfaces sólido-líquido e sólido-vapor vêm sendo investigados, desde suas descobertas, em vários contextos devido à vasta ocorrência na natureza. Neste trabalho, um sistema confinado preenchido por um líquido com partículas neutras dispersas é estudado teoricamente em duas vertentes distintas. Uma delas é investigada quando as superfícies limitantes apresentam dinâmicas idênticas. A outra é investigada para o caso em que as superfícies apresentam diferentes parâmetros e/ou mecanismos distintos para o fenômeno de adsorção-dessorção, considerando diferentes *kernels* não-singulares nas equações cinéticas das paredes, em que a escolha adequada do *kernel* pode representar importância relativa à adsorção física ou química (fisissorção e quimissorção). Encontramos que, mesmo uma pequena diferença na taxa de adsorção-dessorção de uma superfície (relativa a outra) pode afetar drasticamente o comportamento do sistema como um todo. As densidades superficial e volumétrica e a dispersão são calculadas quando vários cenários são considerados. Para finalizar, analisamos os regimes difusivos resultantes devido à presença das superfícies distintas. Comportamentos anômalos foram encontrados. A aproximação descrita aqui é intimamente relacionada com situações experimentais, e pode ser aplicada em vários contextos, tais como, relaxação dielétrica, relaxação e difusão controlada em líquidos, cristais líquido e polímeros amorfos.

Palavras-chaves: Adsorção Química, Adsorção Física, Efeito Memória, Difusão Anômala.

Abstract

The adsorption and diffusion phenomena at solid-liquid interfaces has been investigated, since their findings, in several contexts due to wide occurrence in nature. In this work, a confined system filled with a liquid that contains dispersed neutral particles is theoretically studied in two different ways. One of them is investigated when the limiting surfaces presents identical dynamics. The other one is investigated for the case where surfaces present different parameters and/or different mechanisms for adsorption-desorption phenomena by considering different non-singular kernels in the kinetic equations at the walls, where the suitable choice of the kernel can account for the relative importance of physisorption or chemisorption. We find that even a small difference in the adsorption-desorption rate of one surface (relative to the other) can drastically affect the behavior of the whole system. The surface and bulk densities and the dispersion are calculated when several scenarios are considered. To finish, we analyse the diffusive regimes resulting due to presence of the different surfaces. Anomalous-like behavior was found. The approach described here is closely related to experimental situations, and can be applied in several contexts such as dielectric relaxation, diffusion-controlled relaxation in liquids, liquid crystals, and amorphous polymers.

Keywords: Chemisorption, Physisorption, Memory Effect, Anomalous Diffusion.

Sumário

Resumo	v
Abstract	vi
1 Introdução	1
2 Introdução aos Conceitos Fundamentais	4
2.1 Adsorção	4
2.1.1 Adsorção Química	6
2.1.2 Adsorção Física	6
2.2 Quanto à Dinâmica	7
2.2.1 Equação de Continuidade	7
2.2.2 Equação de Difusão	8
2.2.3 Equação Cinética das Superfícies	8
2.2.4 Efeito Memória	9
3 Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras: Superfícies Idênticas	12
3.1 O Modelo	12
3.2 Processo de Adsorção Química	15
3.3 Processo de Adsorção Física	17
4 Superfícies Adsorventes Não-idênticas	21
4.1 O Modelo	21
4.2 Adsorção Química com Tempos Diferentes	24
4.3 Adsorção Química e Física	29
5 Análise dos Regimes Difusivos Causados por Diferentes Superfícies Adsorventes	37
5.1 Variância e Difusão	37
5.2 Análise dos Regimes Difusivos	38

6	Conclusão	42
A	A Transformada de Laplace	43
A.1	A Transformada	43
A.1.1	Propriedades da Transformada de Laplace	44
A.2	A Transformada Inversa	45
A.2.1	O Teorema da Convolução	45
A.2.2	A Inversão da Transformada de Laplace por Integrais de Contorno .	46
	Referências Bibliográficas	48

Introdução

Os fenômenos de adsorção e difusão vêm sendo investigados, desde suas descobertas, em vários contextos, por físicos, químicos, biólogos e outros, seja separadamente ou de forma conjunta. O primeiro deles a ser observado foi o fenômeno de adsorção. As primeiras observações quantitativas foram realizadas por Scheele em 1773 [1] e Fontana em 1777 [2], que reportou alguns experimentos de captação de gases por carvão vegetal e argila. O termo "adsorção" foi proposto por du Bois-Reymond, mas foi introduzido na literatura por Kayser em 1881 [3,4]. Dentre as inúmeras contribuições nas descobertas e formulações do fenômeno de adsorção, podemos citar Langmuir [5], que através do estudo de adsorção de gases, chegou à formulação de um tratamento geral da cinética de reações em superfícies [6]. Contudo, apesar da vasta literatura devotada ao estudo do fenômeno de adsorção, este até hoje, não possui uma descrição totalmente clara.

Quanto à história do fenômeno de difusão, esta teve início em 1827, em uma observação realizada pelo botânico escocês Robert Brown [7], que ao estudar fertilização de plantas, por meio de um microscópio, notou um movimento irregular e incessante de grãos de pólen suspensos em água, que ficou conhecido como movimento browniano. Brown investigou o movimento de maneira mais descritiva. Albert Einstein [8], Marian Smoluchowski [9,10], entre outros [11], colaboraram para a construção do formalismo do fenômeno de difusão.

Em geometrias confinadas, por exemplo, o processo de difusão é presente em vários sistemas de interesse, como na espectroscopia de impedância em células vivas [12,13]. Em muitos casos, se estuda o tempo de difusão para explorar a geometria de meios porosos [14,15], efeitos memória [16] e a contribuição de ambos [17].

É aceitável considerar que, em qualquer sistema confinado, as superfícies limitantes possam apresentar o fenômeno de adsorção-dessorção, e que esse afeta consideravelmente a dinâmica das espécies que se difundem pelo sistema [18]. Em cristais líquidos, por exemplo, o fenômeno tem sido investigado em conexão com a energia de ancoramento [19], em associação com a degradação da performance de *displays* devido à adsorção de íons [20],

e com transições superficiais induzidas pela adsorção de corantes controladas por luz. Neste caso, a densidade de corante adsorvido é modulada de acordo com a modulação do diretor do cristal líquido (CL); assim, as moléculas do corante formam uma impressão na superfície que retrata as distorções orientacionais do CL [21].

Os fenômenos de adsorção são teoricamente tratados, de modo frequente, considerando equações cinéticas para cada superfície adsorvente. Em [22], uma equação cinética acoplada com a equação de difusão foi usada quando diferentes tempos característicos são considerados. Em [23], um *kernel* não-singular foi introduzido na equação cinética, e, dependendo da escolha do *kernel*, um diferente mecanismo para o processo de adsorção-dessorção é relevante (quimissorção e fisissorção, com efeito memória presente). Usualmente, considera-se que ambas superfícies possuam a mesma equação cinética (com tempos e mecanismos de adsorção idênticos), resultando em uma distribuição simétrica das partículas através do *slab* [24].

No entanto, há sistemas que apresentam superfícies adsorventes com comportamentos não idênticos, com diferentes condições de contorno para geometrias confinadas [25–27]. Além do mais, experimentalmente não é possível garantir comportamentos idênticos, pois, o uso e condições externas podem alterar as superfícies de diversas maneiras. Desta forma, a presença de diferentes dinâmicas nas superfícies adsorventes pode afetar o sistema como um todo, acarretando regimes difusivos não usuais. Na literatura, tem sido investigado, também, como o confinamento pode levar a diferentes regimes difusivos, ocorrendo em, certos casos, difusões anômalas [28–31]. Em particular, em [32], é realizado o estudo para uma partícula traçante se difundindo (tracer diffusing) em um espaço contínuo através de uma rede de volume excluído, imóvel a obstáculos não-inertes. Foi notado que a adsorção e a ligação da partícula traçante pelo obstáculo desencadeia uma difusão anômala transitória. A função da adsorção em regimes difusivos não-usuais e aplicações são ainda limitadas, uma vez que sistemas físico-químicos apresentam comportamentos complexos. Sistemas confinados sujeitos a adsorção-dessorção possuem aplicações diretas, mas não têm sido amplamente investigados.

Tendo em vista a importância e a vasta aplicação do fenômeno de adsorção, esta dissertação tem como objetivo estudar o formalismo que envolva superfícies adsorventes idênticas e diferentes. Para tanto, o segundo capítulo traz uma breve introdução de conceitos relacionados ao processo de adsorção e à dinâmica para um sistema confinado. Nesse, apresentamos os aspectos que diferenciam os fenômenos de adsorção química e adsorção física, e quais circunstâncias são favoráveis para a sua ocorrência. Quanto à dinâmica, abordamos os formalismos relacionados às equações de continuidade e difusão, à equação cinética das superfícies limitantes, e o caso em que estas são modificadas para a incorporação do efeito memória.

No terceiro capítulo, apresentamos o processo de adsorção-dessorção de partículas neutras pelas superfícies limitantes de um sistema confinado [23]. É considerada uma

equação cinética modificada para que se leve em conta o efeito memória nas superfícies limitantes, que, de acordo com a escolha do *kernel*, pode ser relevante para a ocorrência de adsorção química (quimissorção) ou física (fisissorção) em ambas as superfícies. Serão apresentadas para os dois mecanismos de adsorção as densidades de partículas adsorvidas e no volume. Para a obtenção desses, faz-se uso da transformada de Laplace.

No quarto capítulo, o processo de adsorção-dessorção de partículas neutras também é considerado. No entanto, para esta abordagem, consideramos diferentes superfícies adsorventes, seja por meio de parâmetros e/ou mecanismos de adsorção distintos. As densidades superficial e volumétrica de partículas neutras são determinadas em vários cenários [33]. Este capítulo tem por intuito analisar como o processo de adsorção em uma superfície pode afetar a dinâmica da superfície oposta, e do sistema como um todo.

E, finalmente, para o quinto capítulo, realizamos a análise e caracterização dos regimes difusivos resultantes no sistema, quando consideradas diferentes superfícies adsorventes. Regimes difusivos não-usuais foram encontrados.

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado tendo como suporte, para manipulações matemáticas, o software *Mathematica*.

Introdução aos Conceitos Fundamentais

Apresentamos neste capítulo uma breve introdução a alguns conceitos que são fundamentais para um maior e melhor compreensão dos capítulos seguintes. Os conceitos sobre a adsorção e difusão (e alguns conceitos necessários para analisar a dinâmica do sistema) são apresentados qualitativamente e quantitativamente.

Adsorção e difusão são fenômenos com ampla aplicação, seja separadamente ou de forma conjunta, e, conseqüentemente, possuem vasta literatura devotada à suas teorias e comprovações experimentais [34–37].

Desta forma, mostraremos aqui apenas aspectos destes fenômenos, que tornem possível compreender como eles ocorrem e quais circunstâncias são favoráveis para a sua ocorrência. Além disso, apresentamos também alguns aspectos que diferenciam os fenômenos de adsorção química e adsorção física, que são os principais fenômenos abordados neste trabalho.

2.1 Adsorção

As aplicações do fenômeno de adsorção são muito difundidas; entre os muitos campos de importância prática com base nesse fenômeno, pode-se mencionar a catálise heterogênea, flotação, microeletrônica, separação de misturas, purificação de água e ar, eletroquímica, cromatografia, entre outros [38]. É interessante, e se faz necessário, elucidar a diferença entre adsorção e "absorção", em que a penetração física de uma fase em outra é envolvida, sendo que ambas podem operar concorrentemente em um sistema.

O processo de adsorção é uma das possíveis (se não uma das principais) maneiras, por meio da qual interfaces de alta energia podem ser alteradas para reduzir o total da energia de um sistema. Em um líquido, por exemplo, alguns desses excessos de energia podem ser dissipados espontaneamente através da redução de área interfacial total - o líquido forma uma gota esférica (ou próxima a essa geometria) [39]. Já um sólido não possui essa opção, de modo que a superfície sólida tende a adsorver materiais, com o

intuito de reduzir o desequilíbrio das forças que atuam nas moléculas da superfície sólida ou líquida.

A adsorção é, portanto, provocada por interações entre o sólido (adsorvente) e as moléculas da fase gasosa ou, no nosso caso, da fase fluida (adsorvato). As forças responsáveis pela adsorção são forças de dispersão atrativa e repulsão de curto alcance, que independem da natureza polar do adsorvato ou do adsorvente, e são, portanto, consideradas não-específicas [40].

Fazendo uso da teoria de perturbação em mecânica quântica, London caracterizou pela primeira vez as forças de dispersão atrativas, que são originadas devido a rápidas flutuações na densidade eletrônica em um átomo, induzindo um momento elétrico nos átomos vizinhos. A expressão obtida por London é bem conhecida para calcular a energia potencial, $\varepsilon_D(r)$, para dois átomos separados por uma distância r , dada por

$$\varepsilon_D(r) = -\frac{C}{r^6}, \quad (2.1)$$

em que C é a constante que pode ser expressa em termos da polarizabilidade do adsorvato.

A repulsão de curto alcance é frequentemente expressa por,

$$\varepsilon_R(r) = \frac{B}{r^{12}}. \quad (2.2)$$

em que B é uma constante empírica. Esta interação é resultado da interpenetração das nuvens eletrônicas.

Desta forma, para a interação entre dois átomos isolados, temos que a energia potencial total torna-se

$$\varepsilon(r) = -\frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad (2.3)$$

que é frequentemente designada como o potencial de Lennard-Jones [41]. Conseqüentemente, para um conjunto de moléculas do adsorvente e adsorvato, o potencial sentido pela i -ésima molécula do adsorvato é dado pelo somatório:

$$\phi_i(z) = \sum_j \varepsilon_{ij}(r_{ij}), \quad (2.4)$$

sendo r_{ij} a distância (a partir do centro de massa) da i -ésima molécula do adsorvato à j -ésima molécula do adsorvente. No caso de uma molécula polar ser adsorvida por uma superfície iônica ou polar, interações específicas, devidas aos momentos de dipolo induzido e quadrupolo, podem contribuir para a energia da adsorção.

Essas interações ocorrem, portanto, para moléculas próximas as superfícies, e são consideradas para ambos os processos de adsorção - química e física. Desta forma, a distinção dos mecanismos pelos quais ocorrem a adsorção química e a adsorção física nem sempre é muito clara [42]. Contudo, existem alguns fatores que ajudam na distinção entre

os dois mecanismos, e estes serão mostrados nas subseções a seguir.

2.1.1 Adsorção Química

A adsorção é caracterizada como quimissorção, quando ocorrem interações muito específicas entre a superfície sólida e as moléculas da fase fluida. Esse processo está diretamente conectado com a reatividade entre adsorvente e adsorvato, em que as interações químicas são responsáveis pela formação de compostos químicos de superfícies e complexos de adsorção [40]. Desta forma, ocorre que o processo de adsorção química se limita a formação de monocamadas, como exemplificado na Fig. (2.1) .

Se uma molécula é adsorvida quimicamente, esta pode ser submetida a uma reação ou dissociação, resultando em um composto diferente daquele presente no volume, alterando a identidade anterior e, como consequência, não pode ser recuperada por dessorção. A energia envolvida na adsorção química é da mesma ordem de grandeza que a variação de energia em uma reação química comparável. O processo geralmente terá uma energia de ativação e pode ser mais lento que a adsorção física.

2.1.2 Adsorção Física

As forças envolvidas no processo de fisissorção (interações de Van der Waals) são as mesmas responsáveis pela condensação de vapor e desvio no comportamento de um gás ideal.

A adsorção física, assim como a adsorção química, é um processo exotérmico, sua entalpia pode ser medida por meio do monitoramento do aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida. Valores típicos para a entalpia para adsorção física estão na região de 20 kJ.mol^{-1} . Essa pequena mudança na entalpia é insuficiente para levar à quebra de ligações químicas; conseqüentemente, a molécula adsorvida não perde sua identidade, e, na dessorção retorna à fase fluida na sua forma original [39].

Portanto, na fisissorção o processo é reversível e o equilíbrio é atingido mais rapidamente do que na quimissorção, não possuindo energia de ativação.

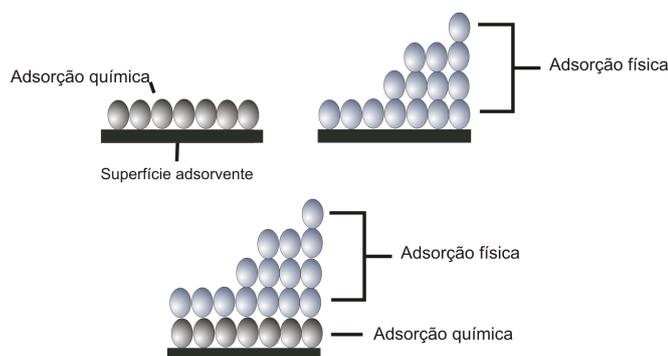


Figura 2.1: Representação esquemática para a formação de camadas de adsorvato segundo o processo de adsorção por quimissorção e/ou fisissorção.

Diferentemente da adsorção química, a adsorção física é geralmente um processo de multicamadas, ou seja, o total de moléculas adsorvidas não é limitado pela área superficial disponível, pode haver o empilhamento das moléculas. As multicamadas de moléculas adsorvidas fisicamente podem também ocorrer acima de uma camada adsorvida quimicamente, como mostra a Fig. (2.1).

2.2 Quanto à Dinâmica

Não menos importante do que entender os mecanismos pelos quais ocorre o fenômeno de adsorção é realizar a descrição da dinâmica resultante de sua presença em um sistema, no nosso caso, um sistema confinado. Através da evolução temporal da densidade de partículas adsorvidas, podemos obter informações quanto à taxa de adsorção de uma determinada superfície e de seus tempos característicos de adsorção e dessorção.

Apresentamos, a seguir, as equações que serão essenciais para o desenvolvimento do nosso trabalho nos próximos capítulos.

2.2.1 Equação de Continuidade

Há uma equação que rege a conservação do número de partículas em um meio contínuo, a *equação de continuidade*. Seja a densidade de partículas em torno de um ponto \mathbf{r} para um tempo t dada por $\rho(\mathbf{r}, t)$, e, considerando um volume ideal τ limitado por uma superfície $S(\tau)$, podemos escrever que o número de partículas contidas no volume é dado por

$$N = \int \int \int_{\tau} \rho \, d\tau. \quad (2.5)$$

A taxa de variação temporal para N será

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int \int \int_{\tau} \rho \, d\tau = \int \int \int_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial t} \, d\tau. \quad (2.6)$$

Se indicarmos a densidade de corrente como sendo $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$, em que \mathbf{v} é a velocidade do fluido, podemos escrever

$$\frac{dN}{dt} = - \oint_{S(\tau)} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} \, dS = - \int \int \int_{\tau} \nabla \cdot \mathbf{j} \, d\tau, \quad (2.7)$$

sendo \mathbf{n} um vetor unitário normal à superfície $S(\tau)$, e que aponta para fora dela. Combinando as Eqs.(2.6) e (2.7), implica em

$$\int \int \int_{\tau} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} \right) \, d\tau = 0. \quad (2.8)$$

Sendo τ um volume arbitrário, da Eq.(2.8) segue que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (2.9)$$

que é bem conhecida como a equação de continuidade.

2.2.2 Equação de Difusão

Quando uma partícula (ou substância) se espalha através de um meio contínuo, partindo das regiões de maiores concentrações para as de menores concentrações, temos o fenômeno que é conhecido como difusão. A maior parte dos fenômenos difusivos obedece uma relação linear, conhecida como Lei de Fick [34]:

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho, \quad (2.10)$$

em que D é o coeficiente de difusão, um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração, e que depende das propriedades do meio.

Uma vez considerado que a substância que se difunde não é absorvida ou emitida pelo meio onde ocorre a difusão, então, a equação de continuidade deve ser válida. Substituindo a Eq.(2.10) em (2.9), obtemos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D\nabla^2\rho = 0, \quad (2.11)$$

conhecida como equação de difusão usual. É possível ainda, considerar o processo de difusão em um *slab* de espessura d , com as superfícies limitantes localizadas em $z = \pm d/2$. Para essa geometria é conveniente introduzirmos uma coordenada reescalada $\xi = z/d$, de tal modo que $-1/2 \leq \xi \leq 1/2$. Reescrevendo a Eq. (2.11), obtemos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{1}{\tau_D} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} = 0, \quad (2.12)$$

em que τ_D possui dimensão de tempo e é conhecido como tempo de difusão. Este é um tempo característico para um processo de difusão em particular [19].

2.2.3 Equação Cinética das Superfícies

Considerando uma amostra limitada, de espessura d , em que não haja nenhum campo externo aplicado, as partículas se movem através da amostra devido à energia térmica do sistema. A corrente de difusão, que faz com que essas partículas se movam, é dada por:

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (2.13)$$

Uma solução possível para o perfil de concentração do sistema, $\rho(z, t)$, considera

uma condição de contorno que descreve o caso em que as superfícies são bloqueantes, é

$$j(\pm d/2, t) = 0, \quad \forall t, \quad (2.14)$$

ou seja, não são consideradas possíveis interações entre o substrato e o material contido na amostra.

Para o caso em que ocorre a adsorção de partículas pelas superfícies limitantes, a condição de contorno será

$$j(-d/2, t) = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=-d/2} = \frac{d\sigma}{dt}, \quad (2.15)$$

em que σ é a densidade superficial de partículas adsorvidas. Assim, temos que a densidade de corrente de partículas que chegam às superfícies deve ser igual a variação temporal na densidade de partículas adsorvidas. A equação cinética que descreve a dinâmica para adsorção nas superfícies é dada por

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho(z, t) - \frac{1}{\tau} \sigma(t), \quad (2.16)$$

em que κ é um parâmetro relacionado à taxa de adsorção e possui dimensão de comprimento/tempo, enquanto τ é um parâmetro relacionado à taxa de dessorção e tem dimensão de tempo [22]. Essa equação nos diz que a variação temporal da densidade de partículas na superfície depende da densidade volumétrica de partículas imediatamente à frente da superfície adsorvente, e da densidade de partículas já adsorvidas anteriormente. Desta forma, ao considerarmos um sistema confinado no qual ocorra o fenômeno de adsorção-dessorção, a condição de contorno é dada pela Eq. (2.15), e será usada nos próximos capítulos.

2.2.4 Efeito Memória

É possível que incorporemos à equação cinética das superfícies limitantes, para o caso em que há a adsorção-dessorção, um efeito do tipo "memória". As razões físicas para esse comportamento podem ser entendidas da seguinte forma: as partículas, ao sofrerem adsorção-dessorção, podem ter uma memória do estado precedente; esta pode ser de longo ou curto alcance, representando um processo não-Markoviano. O fato de que a memória possa ser de curto ou longo alcance está intimamente ligado à natureza do processo de adsorção, isto é, fisissorção ou quimissorção, em que no primeiro caso pode haver múltiplas adsorções e dessorções (havendo assim, memória de longo alcance), e, no segundo caso, a partícula se liga quimicamente à parede e mantém este estado, caracterizando uma memória curta. Os dois processos serão mais bem descritos a seguir.

Para isto, temos a equação integral na forma

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = - \int_0^t \mathcal{K}(t - \tau)\phi(\tau) d\tau \quad (2.17)$$

que é conhecida como integral de memória para um *kernel* não-trivial, ou seja, todo instante de $\tau = 0$ até $\tau = t$ contribui para a situação em t , uma vez que $\mathcal{K}(t)$ possa ser integrado. Uma equação similar a esta tem sido utilizada para investigar relaxações não-exponenciais, relaxação *non-Debye* [43]. Apresentaremos, a seguir, alguns *kernels* possíveis:

1. A memória é perdida, ou seja, o processo torna-se Markoviano para

$$\mathcal{K}(t) = \mathcal{K}_0\delta(t). \quad (2.18)$$

Neste caso, temos a relaxação exponencial

$$\phi(t) = \phi_0 e^{-\mathcal{K}_0 t}. \quad (2.19)$$

2. Para um *kernel* constante,

$$\mathcal{K}(t) = \mathcal{K}_0, \quad (2.20)$$

que nos leva a uma solução oscilante

$$\phi(t) = \phi_0 \cos\left(\sqrt{\mathcal{K}_0} t\right) \quad (2.21)$$

3. Um *kernel* que varie lentamente e, para pequenos tempos, comporte-se como

$$\mathcal{K}(t) \sim t^\gamma, \quad (2.22)$$

teremos a função

$$\phi(t) = \phi_0 e^{-\mathcal{K}_0 t^{\gamma+2}}. \quad (2.23)$$

4. De grande importância para este trabalho, o *kernel* que represente perda de memória gradativa, dado por

$$\mathcal{K}(t) = \mathcal{K}_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.24)$$

que gera a função

$$\phi(t) = \phi_0 e^{-\frac{\mathcal{K}_0 t}{2\tau}} \left(\cosh\left(\frac{t\sqrt{\mathcal{K}_0^2 - 4\tau^2}}{2\tau}\right) + \frac{\mathcal{K}_0 \sinh\left(\frac{t\sqrt{\mathcal{K}_0^2 - 4\tau^2}}{2\tau}\right)}{\sqrt{\mathcal{K}_0^2 - 4\tau^2}} \right), \quad (2.25)$$

que, para $|\tau| < \mathcal{K}_0/2$, dá lugar a uma solução oscilante para tempos pequenos e tende a zero para grandes intervalos de tempos. Os *kernels* de maior interesse para este trabalho são os que representam a quimissorção e fisissorção.

Para o fenômeno de adsorção química, o *kernel* a ser incorporado na equação,

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \kappa\rho(-d/2, t) - \int_0^t \mathcal{K}(t - \tau)\sigma(\tau)d\tau \quad (2.26)$$

será,

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau^2}\delta(t/\tau), \quad (2.27)$$

que corresponde ao limite usual representado pela equação cinética, Eq. (2.16). Este *kernel* é relevante para um processo de adsorção puramente químico, pois, assumimos que a partícula não possui memória do estado precedente [44]. Por essa razão, o *kernel* é uma função localizada no tempo, como mostrado no item 1 anteriormente. Na teoria de relaxação em dielétricos, um *kernel* como este leva em conta a rápida resposta do material dielétrico a uma excitação externa [45].

Consideramos, agora, um *kernel* que represente o processo de adsorção física, que é dado por

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau\tau_a}e^{-t/\tau_a}, \quad (2.28)$$

em que τ_a é um tempo característico conectado com a memória do sistema. Para este fenômeno, o *kernel* proposto tem uma amplitude diferente de zero no tempo. Por exemplo, o efeito memória é relevante para pequenos períodos de tempo [23]. O processo de adsorção física pode ser descrito da seguinte maneira: as moléculas no volume possuem uma grande quantidade de energia, de modo que, quando elas são absorvidas nos poços na superfície, a energia ainda é bastante grande e, por esta razão, estas logo são desorvidas, perdendo parte de sua energia. Este processo continua até o momento em que a energia perdida pela partícula é tal que o estado estacionário é atingido, após um tempo característico. Estes *kernels* serão usados nos próximos capítulos para investigar os casos em que as superfícies limitantes possuem comportamentos iguais e distintos.

Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras: Superfícies Idênticas

Neste capítulo, estudamos o fenômeno de adsorção-dessorção de partículas neutras em um sistema confinado. Apresentaremos as dinâmicas resultantes nas superfícies, quando considerado que estas apresentem adsorção química ou física na presença de um efeito memória. Desta forma, é possível avaliar as dinâmicas de cada mecanismo de adsorção e compreender as diferenças entre seus comportamentos.

Além disso, o objetivo deste capítulo é servir como referência para comparação com os comportamentos obtidos no Capítulo 4, quando serão considerados processos de adsorção distintos em cada superfície.

3.1 O Modelo

Considera-se inicialmente uma amostra em forma de *slab* com espessura d , em que as superfícies limitantes estão posicionadas em $z = \pm d/2$, como mostra a Fig. (3.1). O *slab* é preenchido por um líquido isotrópico dopado com partículas neutras que podem se difundir pela amostra e serem adsorvidas pelas superfícies. Assim, para este sistema, tem-se que as grandezas físicas dependem apenas da coordenada z . Conseqüentemente, o regime de difusão das partículas será dado pela equação

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

em que $\rho(z, t)$ é a densidade de partículas neutras e D é o coeficiente de difusão.

Para resolver a equação anterior, usa-se a transformada de Laplace na variável temporal. Adotando a notação, $\mathfrak{L}\{\rho(z, t)\} = \rho(z, s)$, a transformada da Eq. (3.1) será

$$D \frac{d^2 \rho(z, s)}{dz^2} = s\rho(z, s) - \rho_0, \quad (3.2)$$

sendo $\rho_0 = \rho(t = 0)$.

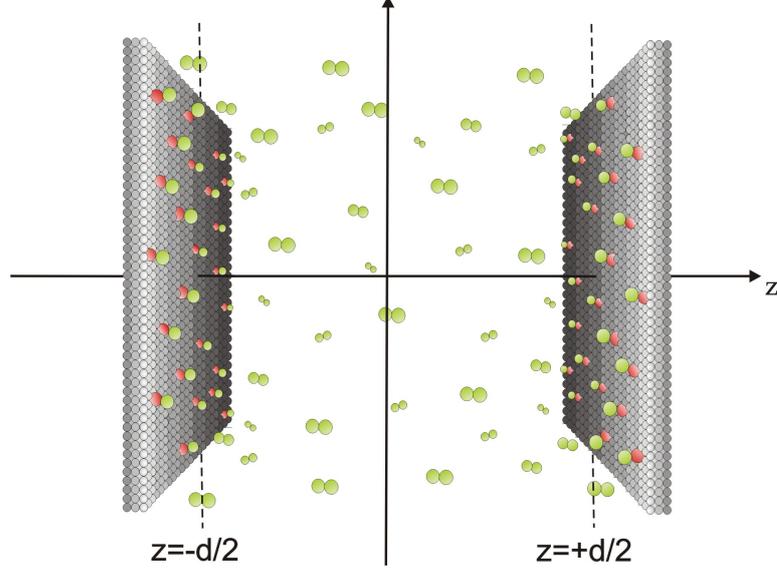


Figura 3.1: Representação esquemática do *slab*, considerando que ambas superfícies possuem adsorção química. As esferas vermelhas, representam as partículas adsorvidas quimicamente a superfície.

Reescrevendo (3.2) na forma

$$\frac{d^2 \rho(z, s)}{dz^2} - \frac{s}{D} \rho(z, s) = -\frac{\rho_0}{D} \quad (3.3)$$

obtém-se como solução

$$\rho(z, s) = \frac{\rho_0}{D} + A(s) \sinh(\alpha z) + B(s) \cosh(\alpha z), \quad (3.4)$$

em que $\alpha = \sqrt{s/D}$. Como o problema é simétrico, a dinâmica nas duas superfícies é equivalente. Conseqüentemente, a distribuição de partículas é uma função par, $\rho(z, s) = \rho(-z, s)$, portanto

$$\rho(z, s) = \frac{\rho_0}{s} + B(s) \cosh(\alpha z). \quad (3.5)$$

Como existe o fenômeno de adsorção nas superfícies limitantes, é preciso introduzir uma equação cinética. No entanto, a fim de levar-se em consideração a existência do efeito memória na adsorção-dessorção, modifica-se a equação com a introdução de um *kernel*, $\mathcal{K}(t)$ [23]. Assim,

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho(-d/2, t) - \int_0^t \mathcal{K}(t - \bar{t}) \sigma(\bar{t}) d\bar{t}, \quad (3.6)$$

sendo $\sigma(t)$ a densidade de partículas adsorvidas e κ é um parâmetro conectado com o fenômeno de adsorção, que pode ser relacionado com o tempo característico τ_κ para a adsorção em uma amostra de espessura d , por $\tau_\kappa = d/2\kappa$.

Quando a transformada de Laplace é aplicada à Eq. (3.6), considerando, $\mathcal{G}(s) = \mathcal{L}\{\sigma(t)\}$, obtém-se

$$s\mathcal{G}(s) - \sigma(t=0) = \kappa\rho(-d/2, s) - \mathcal{K}(s)\mathcal{G}(s). \quad (3.7)$$

Contudo, supondo-se que inicialmente todas as partículas estão no volume, temos que $\sigma(t=0) = 0$. Consequentemente, da Eq. (3.7) e usando a Eq. (3.5), tem-se

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s(s + \mathcal{K}(s))} + \frac{\kappa B(s) \cosh(\alpha d/2)}{(s + \mathcal{K}(s))}. \quad (3.8)$$

Para finalizar, antes de escolher o *kernel* e realizar a transformada inversa da equação anterior, é necessário que $B(s)$ seja determinado. Assim, para tal determinação, utiliza-se a condição de conservação do número de partículas no sistema, dada por

$$2\sigma(t) + \int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d \quad (3.9)$$

ou, mais apropriadamente, sua transformada

$$2\mathcal{G}(s) + \int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, s) dz = \frac{\rho_0 d}{s}; \quad (3.10)$$

após a integral ser avaliada, usando a Eq. (3.5), a equação anterior torna-se

$$\mathcal{G}(s) + \frac{B(s)}{\alpha} \sinh(\alpha d/2) = 0. \quad (3.11)$$

Resolvendo, portanto, a Eq. (3.11) a partir da substituição da Eq. (3.8), para $B(s)$, tem-se

$$B(s) = - \frac{\kappa\rho_0}{\kappa s \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}} s(\mathcal{K}(s) + s) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right)}. \quad (3.12)$$

Finalmente, através da substituição de $B(s)$ na Eq. (3.8), determina-se a equação para a densidade de partículas adsorvidas nas superfícies, como segue:

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s(s + \mathcal{K}(s))} - \frac{\kappa^2 \rho_0 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right)}{s(s + \mathcal{K}(s)) \left[\kappa \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}} (s + \mathcal{K}(s)) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) \right]}, \quad (3.13)$$

que necessita, agora, apenas da determinação do *kernel* apropriado. Para cada $\mathcal{K}(t)$ possível, há uma correspondente dinâmica no fenômeno de adsorção. Iremos apresentar e analisar dois *kernels* distintos neste trabalho.

3.2 Processo de Adsorção Química

O primeiro *kernel* a ser considerado, será o que descreve o processo em que ocorre apenas a adsorção química pelas superfícies limitantes. Admiti-se que a molécula na superfície perde a memória do estado precedente. Consequentemente, o *kernel* é uma função localizada no tempo, da forma

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau^2} \delta(t/\tau). \quad (3.14)$$

Este caso recupera a equação de balanço usual, $d\sigma/dt = \kappa\rho(-d/2, t) - \sigma(t)/\tau$, em que τ é o parâmetro conectado com a taxa de dessorção, e o produto entre κ e τ é da ordem do alcance das interações físicas responsáveis pelo fenômeno de adsorção [19].

Para incorporar o *kernel* à Eq. (3.13), é necessário realizar a sua transformada para o espaço de Laplace, que torna-se

$$\mathcal{K}(s) = \frac{1}{\tau}. \quad (3.15)$$

Portanto, substituindo a Eq. (3.15) em $\mathcal{G}(s)$, obtém-se

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s\left(s + \frac{1}{\tau}\right)} - \frac{\kappa^2\tau^2\rho_0}{s(1+s\tau)\left(\kappa\tau + \sqrt{\frac{D}{s}}(1+s\tau)\tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right)\right)}. \quad (3.16)$$

Vale lembrar que $\mathcal{G}(s)$ é a transformada de $\sigma(t)$. Assim, para determinar a função da densidade de partículas adsorvidas na superfície, é preciso fazer a inversão da transformada. O primeiro termo da Eq. (3.16) é facilmente invertido ao realizar a decomposição em frações parciais. Como resultado da inversa tem-se

$$\mathfrak{L}^{-1}\left\{\frac{\kappa\rho_0}{s\left(s + \frac{1}{\tau}\right)}\right\} = \kappa\rho_0\tau(1 - e^{-t/\tau}). \quad (3.17)$$

No entanto, o segundo termo é uma convolução de duas funções, $\mathcal{F}_1(s)$ e $\mathcal{F}_2(s)$, tal que

$$\mathcal{F}_1(s) = \frac{1}{s(s\tau + 1)}, \quad (3.18)$$

possui inversa simples e é feita através do mesmo método do primeiro termo. E

$$\mathcal{F}_2(s) = \frac{1}{\kappa\tau + \sqrt{\frac{D}{s}}(1+s\tau)\tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right)}, \quad (3.19)$$

que para encontrar sua inversa, usa-se a integral de Bromwich [46] no plano complexo, ou seja,

$$F_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ts} \mathcal{F}_2(s) ds, \quad (3.20)$$

em que γ é a reta que delimita os polos da função a ser invertida, ou seja, delimita o intervalo para o qual a função é convergente.

Para resolver a integral anterior, usa-se a teoria dos resíduos. Sendo assim, é preciso encontrar primeiramente os polos da função. Para isso, basta igualar o denominador de $\mathcal{F}_2(s)$ a zero, ou seja,

$$\kappa\tau + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau) \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) = 0. \quad (3.21)$$

Os polos são periódicos, e são determinados ao substituir s por $-\beta_n^2$, que são as raízes da equação. É obtida, portanto, a seguinte relação

$$\tan[X_n] = \left(\frac{\tau_D}{4\tau_\kappa}\right) \frac{X_n}{X_n^2 - \tau_D/4\tau}, \quad (3.22)$$

em que $\tau_D = d^2/D$, $\tau_\kappa = d/2\kappa$ e $X_n = d\beta_n/2\sqrt{D}$ para $n = 1, 2, \dots + \infty$. Sendo os polos de primeira ordem, é possível calcular o resíduo em $s = -\beta_n^2$ usando a seguinte relação:

$$\text{Res}(s = -\beta_n^2) = \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} (s + \beta_n^2) \mathcal{F}_2(s) e^{ts}. \quad (3.23)$$

O termo exponencial vem da contribuição da integral de Bromwich. Por se obter infinitos polos, é necessário expressar a solução em termos de uma série.

Finalmente, tem-se que a densidade de partículas neutras adsorvidas é dada por

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma}{\rho_0 d} &= \frac{\tau}{\tau_\kappa} (1 - e^{-t/\tau}) \\ &- \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{4\tau^2/\tau_\kappa^2 X_n [e^{-4X_n^2 t/\tau_D} - 1 + 4\tau/\tau_D (-e^{-t/\tau} + 1)] \cos^2(X_n)}{(-1 + 4X_n^2)[-2X_n + 8X_n^3\tau/\tau_D + (1 + 4X_n^2\tau/\tau_D) \sin(2X_n)]}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

sendo que a equação está escrita na forma adimensional, e X_n são as raízes da Eq. (3.21). O gráfico apresentado na Fig. (3.2), mostra o comportamento de $\sigma(t)$ para dois tempos de adsorção diferentes. A curva pontilhada possui tempo de adsorção menor que o da curva sólida. Como consequência, há um maior acúmulo de partículas na superfície. Além disso, é possível notar que há, também, uma pequena diferença entre o instante de tempo em que o equilíbrio é atingido em cada caso. Quanto ao gráfico da Fig. (3.3), este apresenta o comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ em função de $Z = z/d$ para os mesmos parâmetros da curva sólida da Fig. (3.2). A densidade volumétrica de partículas é calculada a partir da Eq. (3.5). O comportamento de $\rho(z, t)$ para os parâmetros da curva pontilhada da Fig. (3.2) é similar ao apresentado para a curva sólida, ou seja, a distribuição de partículas também será simétrica em torno do eixo central da amostra.

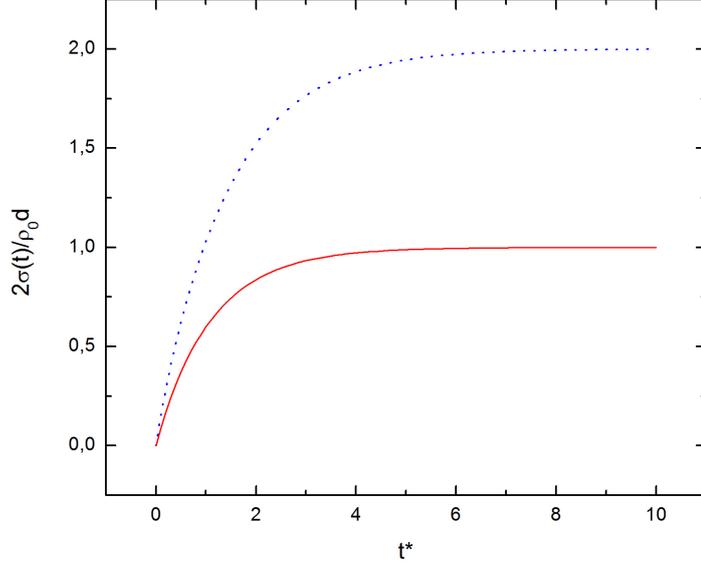


Figura 3.2: Representação gráfica de $\sigma(t)$ versus $t^* = 4t/\tau_D$. A curva sólida representa o caso em que $\tau_D/\tau = 4$ e $\tau_\kappa/\tau = 0.1$, enquanto a curva pontilhada, $\tau_D/\tau = 4$ e $\tau_\kappa/\tau = 1$.

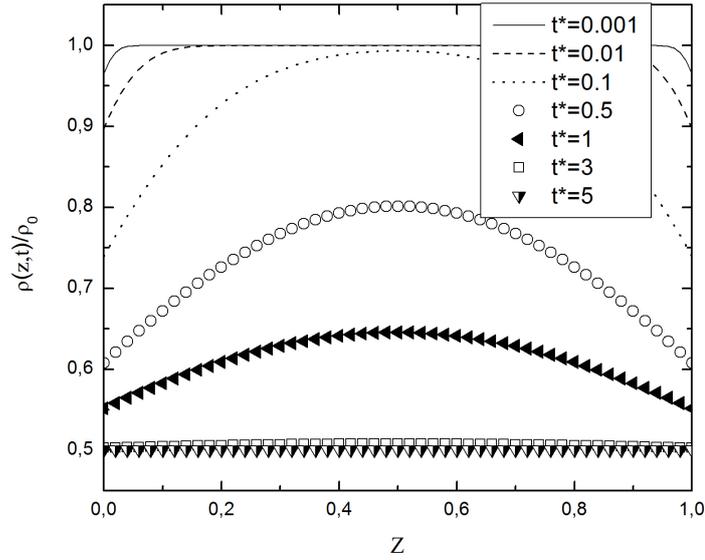


Figura 3.3: Representação gráfica de $\rho(z,t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para alguns tempos característicos quando $\tau_D/\tau = 4$ e $\tau_\kappa/\tau = 0.1$.

3.3 Processo de Adsorção Física

O segundo *kernel* a ser apresentado é o que descreve uma adsorção física, a qual se dá estritamente por meio das forças de interações intermoleculares. Esse processo apresenta o efeito memória, admitindo-se que durante um tempo τ_a , a partícula que foi adsorvida tem conhecimento do estado precedente, podendo, conseqüentemente, o processo de adsorção e dessorção se repetir. Assim, para a adsorção física

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau\tau_a} e^{-t/\tau_a}, \quad (3.25)$$

que tem como transformada de Laplace a expressão,

$$\mathcal{K}(s) = \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a}. \quad (3.26)$$

Ao substituir o *kernel* na Eq. (3.13), tem-se a expressão

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s \left(s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \right)} \frac{\kappa^2\rho_0 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right)}{s \left(s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \right) \left[\kappa \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \right) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) \right]}, \quad (3.27)$$

que deve, agora, ser invertido, a fim de se obter a equação que rege a densidade de partículas nas superfícies limitantes. Logo, para esta equação, de maneira semelhante ao que foi realizado na seção anterior, tem-se que o primeiro termo é facilmente obtido por meio de frações parciais, resultando em

$$\mathfrak{L}^{-1} \left\{ \frac{\kappa\rho_0}{s \left(s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \right)} \right\} = \tau\kappa\rho_0 \times \left(1 - e^{-t/2\tau_a} \left[\cosh\left(\frac{t\sqrt{-4\tau_a + \tau}}{2\tau_a\sqrt{\tau}}\right) + \frac{(-2\tau_a + \tau) \sinh\left(\frac{t\sqrt{-4\tau_a + \tau}}{2\tau_a\sqrt{\tau}}\right)}{\sqrt{\tau}\sqrt{-4\tau_a + \tau}} \right] \right). \quad (3.28)$$

Já o segundo termo é constituído pela convolução das funções:

$$\mathcal{F}_1(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s \left(s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \right)} \quad (3.29)$$

e

$$\mathcal{F}_2(s) = \frac{1}{\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) \right)}, \quad (3.30)$$

sendo que a primeira função é invertida por meio de frações parciais, como realizado na Eq. (3.28). Para a inversão de $\mathcal{F}_2(s)$, utiliza-se novamente a integral de Bromwich, Eq. (3.20). Esta integral será calculada por meio de resíduos. Assim, os polos da função são

determinados, ao se fazer

$$\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}} \left(s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \tanh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2} \right) \right) = 0, \quad (3.31)$$

que possui solução para todo $s = -\beta_n^2$. Desta forma, obtém-se

$$\tan [X_n] = \frac{X_n (4X_n^2(\tau_a/\tau_D) - 1) (\tau/\tau_\kappa)}{1 - 4X_n^2(\tau/\tau_D) (1 - 4X_n^2(\tau_a/\tau_D))}. \quad (3.32)$$

Assim como na seção anterior, o resultado da inversão será dado por uma expansão em série do resíduo, acrescido das inversões calculadas por frações parciais. Devido ao tamanho da expressão resultante para $2\sigma(t)/\rho_0 d$, esta não será apresentada aqui. No entanto, mostraremos o gráfico gerado a partir da expressão final para a densidade de partículas adsorvidas pelas superfícies na Fig. (3.4).

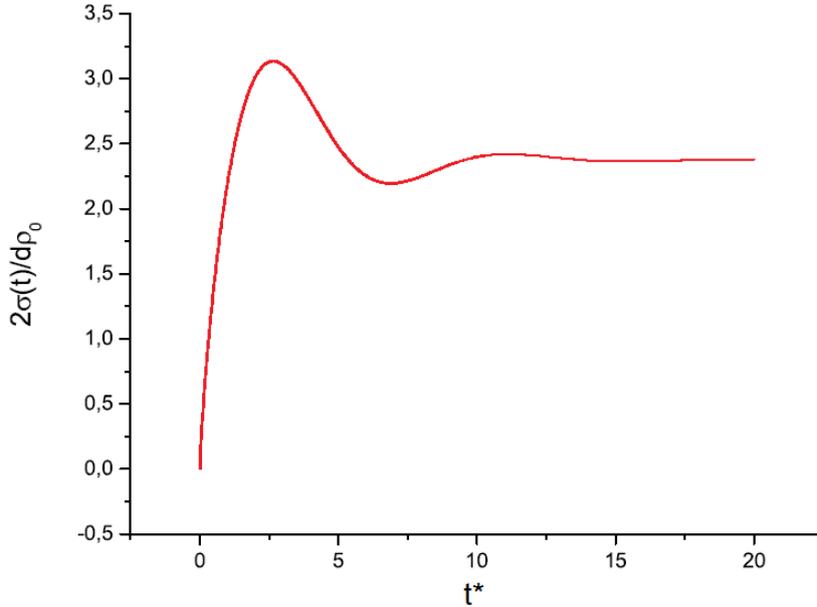


Figura 3.4: Representação gráfica de $\sigma(t)$ versus $t^* = t/\tau_D$. A curva representa o caso em que $\tau_D/\tau = 4$, $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ e $\tau_a/\tau = 1.5$ [23].

A curva para $\sigma(t)$ na Fig. (3.4) possui um comportamento não-monótono até próximo de $t^* = 15$, que é quando o sistema entra em equilíbrio. Esse comportamento não-monótono é devido a presença do efeito memória no processo de adsorção. Como mencionado anteriormente, o efeito memória possui um tempo característico, τ_a , dentro do qual, partículas já adsorvidas anteriormente podem ser dessorvidas, retornando ao volume, e dependendo da quantidade de energia que a partícula ainda possui, o processo de adsorção-dessorção pode ocorrer novamente durante este intervalo de tempo. Para $\tau_a \rightarrow 0$ o efeito memória é extinto e o processo se torna Markoviano, o que caracteriza uma quimissorção.

Com a apresentação dos comportamentos característicos para a quimissorção e fisisorção, poderemos, no próximo capítulo, compreender melhor as variações no comportamento das superfícies e de todo sistema, quando na presença de superfícies não-idênticas.

Superfícies Adsorventes Não-idênticas

Apresentaremos, neste capítulo, o desenvolvimento da problemática em que as superfícies do sistema confinado apresentam comportamentos distintos entre si, seja através de diferentes tempos característicos para a adsorção-dessorção, ou ainda, apresentando diferentes mecanismos adsorventes [33].

O modelo apresentado aqui possui aplicações diretas, como, por exemplo, em células de combustível, onde o material dos eletrodos podem ser diferente e, conseqüentemente, apresentar diferentes cinéticas de adsorção [25]. Podemos ainda citar a sua aplicação no controle superficial da adsorção de corantes, crucial em sistemas de cristais líquidos, em que o foto-alinhamento é necessário, tal como para o processamento e armazenamento óptico [21]. Em geral, o nosso modelo pode encontrar aplicação em qualquer sistema em que mais de uma superfície está presente, pois, do ponto de vista experimental, nem sempre é possível garantir que ambas as superfícies se comportem idênticamente. Daí o nosso interesse em investigar como a diferença de comportamento entre as superfícies pode interferir na dinâmica de cada superfície e no sistema como um todo.

O comportamento temporal da densidade de partículas adsorvidas pelas superfícies $\sigma(t)$ e a densidade volumétrica $\rho(z, t)$ será calculado para o caso em que ambas apresentem adsorção química (mas com diferentes cinéticas) e o caso onde uma superfície adsorve quimicamente e a outra apresenta adsorção física. No processo de adsorção-dessorção, o efeito memória é considerado.

4.1 O Modelo

Consideramos novamente uma amostra em forma de *slab* com espessura d . Porém, para este modelo, as superfícies limitantes estão posicionadas em $z = 0$ e $z = d$, pois não é necessário que haja paridade. O *slab* é preenchido por um líquido isotrópico com partículas neutras diluídas que podem se difundir pela amostra e serem adsorvidas pelas superfícies. Por considerarmos o problema como sendo unidimensional, temos que as

grandezas físicas dependem apenas da coordenada z . Conseqüentemente, a densidade de partículas $\rho(z, t)$ é governada pela equação de difusão dada por (3.1), que aqui por comodidade, ou seja

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

sendo D o coeficiente de difusão, como no capítulo precedente.

Procedemos como no capítulo 3. Inicialmente, usamos da transformada de Laplace na sua variável temporal, ou seja,

$$\frac{d^2 \rho(z, s)}{dz^2} - \frac{s}{D} \rho(z, s) = -\frac{\rho_0}{D}, \quad (4.2)$$

em que a notação adotada é $\mathfrak{L}\{\rho(z, t)\} = \rho(z, s)$ e $\rho_0 = \rho(t = 0)$, ou seja, admitimos uma distribuição homogênea para $t = 0$. Em seguida, para esta equação obtemos como solução

$$\rho(z, s) = \frac{\rho_0}{s} + A(s) \sinh(\alpha z) + B(s) \cosh(\alpha z), \quad (4.3)$$

em que $\alpha = \sqrt{s/D}$.

A equação cinética que governa as superfícies limitantes, leva em consideração o efeito memória no fenômeno de adsorção-dessorção, o que é feito através da introdução de um *kernel*. Como neste capítulo abordamos um sistema em que as superfícies têm comportamentos diferentes, escrevemos uma equação cinética para cada superfície. Logo, temos

$$\frac{d\sigma_0}{dt} = \kappa_0 \rho(0, t) - \int_0^t \mathcal{K}_0(t - \bar{t}) \sigma_0(\bar{t}) d\bar{t}, \quad (4.4)$$

para a superfície em $z = 0$, e

$$\frac{d\sigma_d}{dt} = \kappa_d \rho(d, t) - \int_0^t \mathcal{K}_d(t - \bar{t}) \sigma_d(\bar{t}) d\bar{t}, \quad (4.5)$$

para a superfície em $z = d$, sendo $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ a densidade de partículas adsorvidas em $z = 0$ e $z = d$, respectivamente. Os parâmetros κ_0 e κ_d são conectados com o fenômeno de adsorção, que está relacionado ao tempo característico $\tau_{\kappa_i} = d/2\kappa_i$, enquanto, $\mathcal{K}_i(t)$ ($i = 0, d$) é o *kernel* que governa o fenômeno de adsorção-dessorção, de acordo com a função escolhida.

Ao aplicarmos a transformada de Laplace nas Eqs.(4.4) e (4.5), fazendo $\mathcal{G}(s) = \mathfrak{L}\{\sigma(t)\}$ e $\mathcal{K}_i(s) = \mathfrak{L}\{\mathcal{K}_i(t)\}$, obtemos

$$\begin{aligned} s\mathcal{G}_0(s) - \sigma_0(t = 0) &= \kappa_0 \rho(0, s) - \mathcal{K}_0(s)\mathcal{G}_0(s), \\ s\mathcal{G}_d(s) - \sigma_d(t = 0) &= \kappa_d \rho(d, s) - \mathcal{K}_d(s)\mathcal{G}_d(s). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Porém, temos que $\sigma(t = 0) = 0$, pois supomos que inicialmente todas as partículas estão no volume. Portanto, partindo da Eq. (4.6) e usando a Eq. (4.3), temos

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0}{s(s + \mathcal{K}_0(s))} + \frac{\kappa_0 B(s)}{s + \mathcal{K}_0(s)}, \quad (4.7a)$$

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0}{s(s + \mathcal{K}_d(s))} + \frac{\kappa_d A(s) \sinh(\alpha d)}{s + \mathcal{K}_d(s)} + \frac{\kappa_d B(s) \cosh(\alpha d)}{s + \mathcal{K}_d(s)}. \quad (4.7b)$$

Iremos, agora, determinar as constantes $A(s)$ e $B(s)$. Para isso usamos a condição de contorno para a densidade de corrente, ou seja, $J(i, t) = d\sigma_i/dt$. Assim, para $i = 0$, obtemos

$$A(s) = \kappa_0 \sqrt{\frac{s}{D}} \frac{(B(s)s + \rho_0)}{s(\mathcal{K}_0(s) + s)}. \quad (4.8)$$

Para determinar a constante $B(s)$, introduzimos a equação de conservação do número de partículas dada por

$$\mathcal{G}_0(s) + \mathcal{G}_d(s) + \int_0^d \rho(z, s) dz = \frac{\rho_0 d}{s}, \quad (4.9)$$

no espaço de Laplace. Substituindo $A(s)$ em (4.9), determinamos $B(s)$. Consequentemente,

$$\begin{aligned} A(s) &= \frac{\kappa_0 \rho_0 \sqrt{\frac{s}{D}} \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} (\mathcal{K}_d(s) + s) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) \right]}{s \left[C_1 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) + C_2 \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) \right]}, \\ B(s) &= \frac{\kappa_d \rho_0 \left[\kappa_0 (\mathcal{K}_d(s) + s) \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) + \kappa_d \left(\mathcal{K}_0(s) + s + \kappa_0 \sqrt{\frac{s}{D}} \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) \right) \right]}{s \left[C_1 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) + C_2 \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) \right]} \end{aligned} \quad (4.10)$$

com

$$\begin{aligned} C_1 &= s [\kappa_d (\mathcal{K}_0(s) + s) + \kappa_0 (\mathcal{K}_d(s) + s)], \\ C_2 &= \sqrt{\frac{s}{D}} [\kappa_0 \kappa_d s + D (\mathcal{K}_0(s) + s) (\mathcal{K}_d(s) + s)]. \end{aligned}$$

Ao substituírmos $A(s)$ e $B(s)$ nas Eqs. (4.7a) e (4.7b), obtemos

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0 \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} (\mathcal{K}_d(s) + s) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) \right]}{s \left(C_1 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) + C_2 \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} d\right) \right)} \quad (4.11)$$

e

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0 \left[-\kappa_0 s + \kappa_0 s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} (\mathcal{K}_0(s) + s) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}; \quad (4.12)$$

e ainda, determinamos $\rho(z, s)$ ao realizar a mesma substituição na Eq. (4.3), da qual obtemos:

$$\begin{aligned} \rho(z, s) = \frac{\rho_0}{s} & - \frac{\rho_0 s \left[\kappa_0 \alpha_d \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \kappa_d \left(\alpha_0 + \kappa_0 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \\ & + \frac{\rho_0 \kappa_0 \left[\sqrt{\frac{s}{D}} \kappa_d s \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) - 1 \right) + s \alpha_d \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}, \end{aligned} \quad (4.13)$$

sendo que $\alpha_0 = \mathcal{K}_0(s) + s$ e $\alpha_d = \mathcal{K}_d(s) + s$.

Para analisarmos a dinâmica do nosso sistema, precisamos agora escolher os *kernels* $\mathcal{K}_0(s)$ e $\mathcal{K}_d(s)$. Abordaremos as possíveis variações nas escolhas dos *kernels* nas seções seguintes.

4.2 Adsorção Química com Tempos Diferentes

Nesta seção iremos considerar que nas duas superfícies limitantes ocorre adsorção química. Porém, diferentemente do realizado no capítulo anterior, a adsorção nas superfícies ocorrerá com velocidades diferentes, ou seja, seus parâmetros (tempos característicos) não serão os mesmos.

O *kernel* para a adsorção química é dado por

$$\mathcal{K}_i(t) = \frac{1}{\tau_i^2} \delta(t/\tau_i) \quad (4.14)$$

ou, mais precisamente, a sua transformada de Laplace

$$\mathcal{K}_i(s) = \frac{1}{\tau_i} \quad (4.15)$$

para $i = 0, d$, que, ao ser aplicada nas Eqs. (4.11) e (4.12), fornece

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0 \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \quad (4.16)$$

e

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0 \left[-\kappa_0 s + \kappa_0 s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}, \quad (4.17)$$

sendo as constantes

$$C_1 = s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right],$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right].$$

Agora, para determinarmos a densidade de partículas adsorvidas nas superfícies, σ_0 e σ_d , precisamos calcular a transformada inversa de Laplace das Eqs. (4.16) e (4.17). Para isso, usamos mais uma vez a integral de Bromwich no plano complexo, Eq. (3.20), que é resolvida usando o teorema dos resíduos. Os denominadores de $\mathcal{G}_0(s)$ e $\mathcal{G}_d(s)$ são iguais, e, portanto, possuem os mesmos polos, determinados ao fazer

$$s \left\{ s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right\} = 0. \quad (4.18)$$

Sendo assim, temos um polo em $s = 0$ e polos periódicos, obtidos ao fazermos $s = -\beta_n^2$, que são dados por

$$\tan[X_n] = \frac{X_n \tau_D [4X_n^2 \tau_0 \tau_d (\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d}) - \tau_D (\tau_0 \tau_{\kappa_d} + \tau_d \tau_{\kappa_0})]}{16X_n^4 \tau_0 \tau_d \tau_{\kappa_0} \tau_{\kappa_d} + \tau_D^2 \tau_{\kappa_0} \tau_{\kappa_d} - X_n^2 \tau_D (\tau_0 \tau_d \tau_D + 4\tau_{\kappa_0} \tau_{\kappa_d} (\tau_0 + \tau_d))} \quad (4.19)$$

onde $\tau_D = d^2/D$, $\tau_{\kappa_i} = d/2\kappa_i$ e $X_n = d\beta_n/2\sqrt{D}$, em que β_n são as raízes da equação de autovalores. Para calcularmos os resíduos, fazemos

$$\begin{aligned} \text{Res}(s = 0) &= \lim_{s \rightarrow 0} (s + 0) \mathcal{G}_i(s) e^{ts}, \\ \text{Res}(s = -\beta_n^2) &= \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} (s - \beta_n^2) \mathcal{G}_i(s) e^{ts}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

sendo $i = 0, d$ e $n = 1, 2, \dots + \infty$, devido aos polos serem de primeira ordem.

Finalmente, a solução para $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ pode ser escrita como um desenvolvimento em séries dos resíduos calculados, que na forma adimensional é dado por

$$\frac{2\sigma_i(t)}{\rho_0 d} = \frac{2\tau_i\tau_{\kappa_j}}{\tau_d\tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0})\tau_{\kappa_d}} - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{4e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} \tau_i\tau_D \sin[X_n] [(4X_n^2\tau_i - \tau_D)\tau_{\kappa_j} \cos[X_n] + X_n\tau_j\tau_D \sin[X_n]]}{2X_n\Theta_1 \cos[2X_n] + \Theta_2 \sin[2X_n]}, \quad (4.21)$$

com

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \tau_D^2(2\tau_0\tau_{\kappa_d} + 2\tau_d\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}) + 16\tau_0\tau_d\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}X_n^4 \\ &\quad - \tau_D X_n^2(\tau_0\tau_d(\tau_D + 12\tau_{\kappa_0}) + 4\tau_{\kappa_d}(\tau_{\kappa_0}(\tau_0 + \tau_d) + 3\tau_0\tau_d)), \\ \Theta_2 &= 3\tau_D^2\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d} + 8\tau_0\tau_d X_n^4(\tau_D(\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d}) + 14\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}) \\ &\quad - \tau_D X_n^2(\tau_0(5\tau_d\tau_D + 2\tau_D\tau_{\kappa_d} + 20\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}) + 2\tau_d\tau_{\kappa_0}(\tau_D + 10\tau_{\kappa_d})), \end{aligned}$$

e com $j = d$ quando $i = 0$, e $j = 0$ quando $i = d$, tendo assim a equação para as duas superfícies. O comportamento da densidade de partículas nas superfícies em função do tempo, para diferentes parâmetros, é mostrado na Fig. (4.1).

A densidade de partículas no volume, após a substituição dos *kernels*, fica da seguinte forma

$$\begin{aligned} \rho(z, s) &= \frac{\rho_0}{s} - \frac{\rho_0 s \left[\kappa_0 \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \kappa_d \left(\left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \\ &\quad + \frac{\rho_0 \kappa_0 \left[\sqrt{\frac{s}{D}} \kappa_d s \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) - 1 \right) + s \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}. \quad (4.22) \end{aligned}$$

Devemos realizar também a transformada inversa de Laplace para esta equação. Contudo, o segundo e terceiro termos de $\rho(z, s)$ possuem o mesmo denominador que $\mathcal{G}_0(s)$ e $\mathcal{G}_d(s)$. Desta forma, a Eq. (4.19) ainda é válida, sendo apenas necessário calcular os resíduos para $s = 0$ e $-\beta_n^2$. Para o primeiro termo, a inversa é simples, e resulta em $\mathcal{L}^{-1}\{\rho_0/s\} = \rho_0$. O resultado final é dado pela inversa do primeiro termo acrescido à soma dos resíduos. A densidade de partículas adsorvidas pelas superfícies limitantes resulta em

$$\frac{\rho(z, t)}{\rho_0} = 1 - \frac{\tau_d \tau_{\kappa_0} + \tau_0 \tau_{\kappa_d}}{\tau_d \tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}} - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} X_n \tau_D [\lambda_1 + \tau_d (\lambda_2 \cos[2X_n Z] - X_n \tau_0 \tau_D (\sin[2X_n (1-Z)] + \sin[2X_n]))]}{2X_n \Theta_1 \cos[2X_n] + \Theta_2 \sin[2X_n]} \quad (4.23)$$

com $Z = z/d$, $\lambda_1 = \tau_0 \tau_{\kappa_d} (-4X_n^2 \tau_d + \tau_D) \cos[2X_n (1-Z)]$ e $\lambda_2 = \tau_{\kappa_0} (-4X_n^2 \tau_0 + \tau_D)$. A Fig. (4.2) apresenta o comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ em função de $Z = z/d$ para alguns intervalos de tempos, sendo os parâmetros empregados os mesmos da Fig. (4.1).

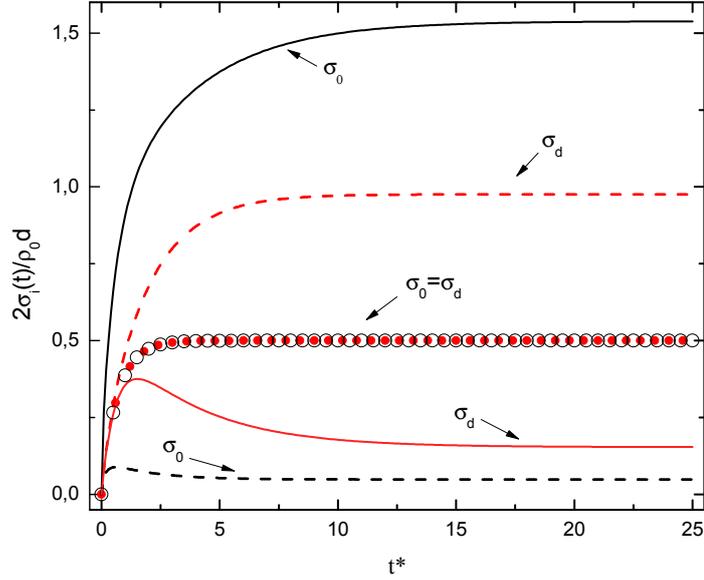
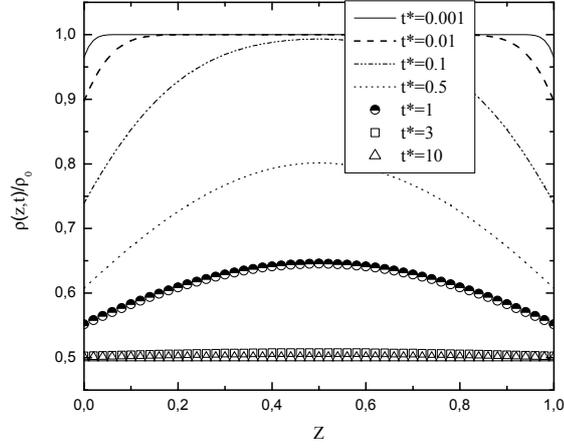


Figura 4.1: Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ vs. $t^* = 4t/\tau_D$. Os círculos abertos e fechados representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$ e $\tau_D/\tau_0 = 4$. As linhas sólidas representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$. As linhas tracejadas mostram o caso para $\tau_d/\tau_0 = 20$, $\tau_D/\tau_0 = 40$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 10$.

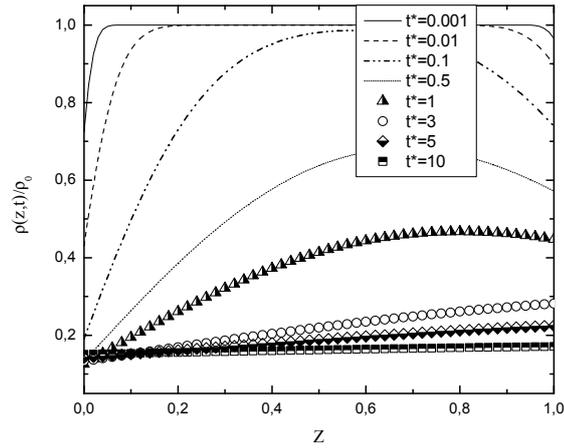
Apresentamos três situações distintas. Na Fig. (4.1), para as curvas representadas pelos círculos abertos e fechados, temos o caso em que ambas as superfícies possuem os mesmo parâmetros, ou seja, $\sigma_0(t) = \sigma_d(t)$. Como esperado, estas curvas se assemelham às da Fig. (3.2). Em consequência desse comportamento igualitário das superfícies, podemos observar através da Fig. (4.2(a)), que as partículas distribuem-se simetricamente, em relação ao centro, através do volume.

A fim de analisar como a dinâmica de uma superfície pode afetar a da outra, para as curvas representadas por linhas tracejadas e sólidas da Fig. (4.1), temos os casos para os quais alguns parâmetros diferem entre as superfícies. No caso mostrado pela linha sólida, a superfície localizada em $z = 0$ possui um tempo de adsorção pequeno em relação à superfície oposta. Isso acarreta, após um intervalo tempo, a redução de σ_d , pois, devido à corrente de deriva existente em direção a superfície oposta, ocorre a dessorção de algumas partículas até o momento em que o equilíbrio é atingido. Essa dinâmica pode ser também

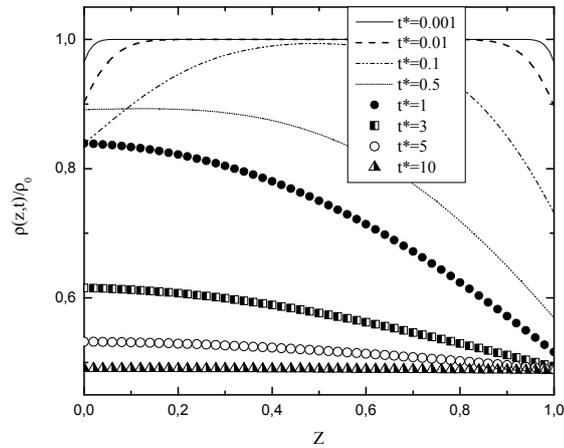
visualizada na Fig. (4.2(b)), que mostra a distribuição de partículas no volume para alguns intervalos de tempo. É possível notar nesta figura, que próximo a $t^* = 0.1$, a densidade de partículas no volume aumenta nas proximidades da superfície em $z = 0$.



(a) $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$ e $\tau_D/\tau_0 = 4$



(b) $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$



(c) $\tau_d/\tau_0 = 20$, $\tau_D/\tau_0 = 40$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 10$

Figura 4.2: Comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para alguns tempos característicos, referentes as curvas apresentadas na Fig. (4.1)

Para o caso representado pelas linhas tracejadas, o tempo de adsorção é o mesmo em ambas as superfícies. No entanto, o tempo de dessorção para a superfície em $z = 0$ é menor do que na superfície oposta, o que implica uma quantidade pequena de partículas adsorvidas nesta superfície. A distribuição da densidade de partículas no volume para este caso é mostrada pela Fig. (4.2(c)).

Após a análise deste caso, em que ambas as superfícies adsorvem através do mesmo mecanismo, mas com tempos de adsorção diferentes, iremos analisar o caso em que ocorrem, também, diferentes mecanismos de adsorção para uma superfície em relação a outra.

4.3 Adsorção Química e Física

Introduzimos, agora, o caso em que as superfícies limitantes possuem mecanismo de adsorção distintos, Fig. (4.3). Consideraremos que na superfície em $z = 0$ ocorra a adsorção química, enquanto que em $z = d$ temos a adsorção física com o efeito memória presente. Desta forma, os *kernels*, já no espaço de Laplace, serão

$$\mathcal{K}_0(s) = \frac{1}{\tau_0} \quad \text{e} \quad \mathcal{K}_d(s) = \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a}. \quad (4.24)$$

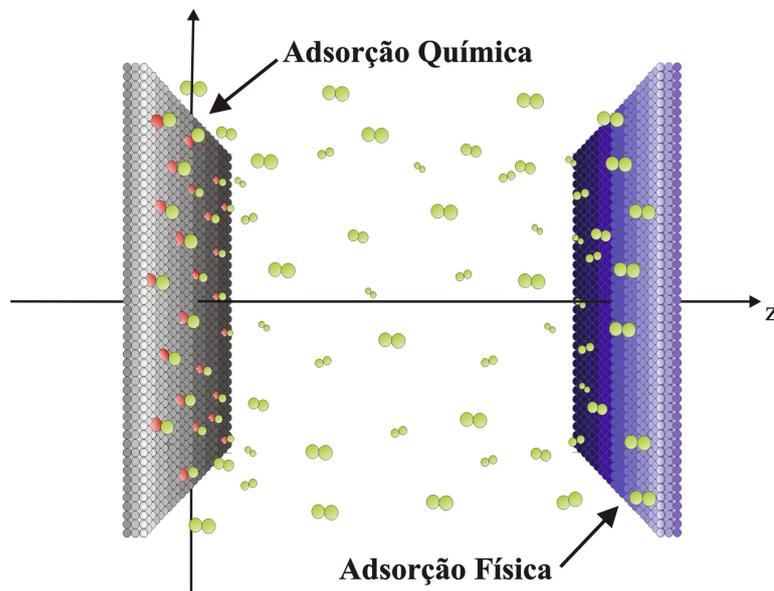


Figura 4.3: Representação esquemática do sistema. As esferas em verde representam as partículas que se difundem pelo *slab*. A parede a esquerda pode adsorver quimicamente (esferas em vermelho representam a adsorção química das partículas), enquanto a superfície oposta pode adsorver fisicamente.

Substituindo os *kernels*, de forma adequada, nas Eqs. (4.11) e (4.12), temos

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0 \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a) \tau_d \tau_a} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \quad (4.25)$$

e

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0 \left[-\kappa_0 s + \kappa_0 s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}; \quad (4.26)$$

sendo as constantes,

$$C_1 = s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a) \tau_d \tau_a} + s \right) \right],$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a) \tau_d \tau_a} + s \right) \right].$$

Assim como realizado na seção anterior, é necessário fazer a transformada inversa das Eqs. (4.24) e (4.25) para obtermos $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$. Utilizamos a integral de Bromwich para a inversão, Eq. (3.20). Esta integral é calculada por intermédio da técnica de resíduos. Sendo assim, precisamos determinar os polos da função.

As equações para $\mathcal{G}_0(s)$ e $\mathcal{G}_d(s)$ possuem o mesmo denominador, e conseqüentemente, os mesmos polos. Fazendo

$$s \left\{ s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a) \tau_d \tau_a} + s \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a) \tau_d \tau_a} + s \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right\} = 0, \quad (4.27)$$

encontramos um polo em $s = 0$ e polos periódicos quando $s = -\beta_n^2$, que são dados por

$$\tan[X\beta] = \frac{X\tau_D \{T_1 + \tau_D [-4X^2\tau_0\tau_d(\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d})\tau_D(\tau_d\tau_{\kappa_0} + \tau_0\tau_{\kappa_d})]\}}{T_2 + (4X^2\tau_0 - \tau_D) [16\tau_a X^4\tau_d + \tau_D (-4X^2\tau_d + \tau_D)] \tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}} \quad (4.28)$$

sendo

$$T_1 = 4\tau_a X^2 \tau_d [-\tau_D \tau_{\kappa_0} + 4X^2 \tau_0 (\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d})],$$

$$T_2 = X^2 \tau_0 \tau_d \tau_D^2 (-4\tau_a X^2 + \tau_D).$$

em que $\tau_D = d^2/D$, $\tau_{\kappa_i} = d/2\kappa_i$ e $X_\beta = d\beta_n/2\sqrt{D}$. Como temos polos de primeira ordem, basta fazer

$$\begin{aligned} Res(s=0) &= \lim_{s \rightarrow 0} (s+0)\mathcal{G}_i(s)e^{ts}, \\ Res(s=-\beta_n^2) &= \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} (s-\beta_n^2)\mathcal{G}_i(s)e^{ts}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

A solução final para a densidade de partículas nas superf cias limitantes   dada pela soma dos r s duos calculados acima, gerando, portanto, na forma adimensional, para a superfície em $z=0$, a seguinte expressão para a densidade:

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma_0(t)}{\rho_0 d} &= \frac{2\tau_0\tau_{\kappa_d}}{\tau_d\tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0})\tau_{\kappa_d}} \\ &- \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{4e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} \tau_0\tau_D(-4\tau_a X_n^2 + \tau_D) \sin[X_n][\theta_1 \cos[X_n] + \theta_2 \sin[X_n]]}{2X_n\Theta_3 \cos[2X_n] + \Theta_4 \sin[X_n]} \end{aligned} \quad (4.30)$$

sendo $\theta_1 = (16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D(-4X_n^2 \tau_d + \tau_0))\tau_{\kappa_d}$ e $\theta_2 = X_n \tau_d(4\tau_a X_n^2 - \tau_D)\tau_D$, enquanto que para a superfície em $z=d$,

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma_d(t)}{\rho_0 d} &= \frac{2\tau_d\tau_{\kappa_0}}{\tau_d\tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0})\tau_{\kappa_d}} \\ &- \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{4e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} \theta_3 \sin[X_n][(4X_n^2 \tau_0 - \tau_D)\tau_{\kappa_0} + \cos[X_n] + X_n \tau_0 \tau_D \sin[X_n]]}{2X_n\Theta_3 \cos[2X_n] + \Theta_4 \sin[X_n]} \end{aligned} \quad (4.31)$$

em que $\theta_3 = \tau_d\tau_D(-4\tau_a X_n^2 + \tau_D)^2$, e com

$$\begin{aligned} \Theta_3 &= -\tau_d\tau_D(-4\tau_a X_n^2 + \tau_D)^2(-2\tau_D\tau_{\kappa_0} + X_n^2\tau_0(\tau_D + 12\tau_{\kappa_0})) \\ &+ [2\tau_0\tau_D(-96\tau_a^2 X_n^6 \tau_d + 48\tau_a X_n^4 \tau_d \tau_D - 2X_n^2(\tau_a + 3\tau_d)\tau_D^2 + \tau_D^3) \\ &+ (-4\tau_a X_n^2 \tau_D)(-4X_n^2 \tau_0 + \tau_D)(16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D(-4X_n^2 \tau_d + \tau_D))\tau_{\kappa_0}] \tau_{\kappa_d}, \\ \Theta_4 &= X_n^2 \tau_d \tau_D (-4\tau_a X_n^2 + \tau_D)^2 (-5\tau_0 \tau_D + 8X_n^2 \tau_0 \tau_{\kappa_0} - 2\tau_D \tau_{\kappa_0}) \\ &+ (2X_n^2 \tau_0 (4\tau_a X_n^2 - \tau_0) \tau_D (16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D (-4X_n^2 \tau_d + \tau_D)) + (1792\tau_a^2 X_n^8 \tau_0 \tau_d \\ &- 64\tau_a X_n^6 (5\tau_a + 14\tau_0) \tau_d \tau_D + 16X_n^4 (3\tau_a \tau_0 + 10\tau_a \tau_d + 7\tau_0 \tau_d) \tau_D^2 \\ &- 4X_n^2 (\tau_a + 5(\tau_0 + \tau_d)) \tau_D^3 + 3\tau_D^4) \tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}. \end{aligned}$$

A densidade de partículas no volume, Eq. (4.13), após a substituio dos *kernels*  

escrita como

$$\rho(z, s) = \frac{\rho_0}{s} - \frac{\rho_0 s \left[\kappa_0 \alpha_d \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \kappa_d \left(\alpha_0 + \kappa_0 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} + \frac{\rho_0 \kappa_0 \left[\sqrt{\frac{s}{D}} \kappa_d s \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) - 1 \right) + s \alpha_d \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \quad (4.32)$$

sendo $\alpha_0 = (1/\tau_0) + s$ e $\alpha_d = (1/[(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a]) + s$. O processo de transformada inversa de Laplace para $\rho(z, s)$ é o mesmo realizado anteriormente, e nos fornece

$$\frac{\rho(z, t)}{\rho_0} = 1 - \frac{\tau_d \tau_{\kappa_0} + \tau_0 \tau_{\kappa_d}}{\tau_d \tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}} + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} X_n (4\tau_a - \tau_D) \tau_D (\lambda_3 \cos[2X_n(1-Z)] + \tau_d (4\tau_a X_n^2 - \tau_D))}{2X_n \Theta_3 \cos[2X_n] + \Theta_4 \sin[2X_n]}, \quad (4.33)$$

em que $\lambda_3 = (\tau_0 16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D (-4X_n^2 \tau_d + \tau_D)) \tau_{\kappa_d}$ e $\lambda_4 = ((4X_n^2 \tau_0 - \tau_D) \tau_{\kappa_0} \cos[2X_n Z] + X_n \tau_0 \tau_D (\sin[2X(1-Z)] + \sin[2X_n Z]))$. Após a obtenção desta solução, geramos os gráficos, Figs. (4.5) e (4.6), para a densidade de partículas no volume em função de $Z = z/d$ para vários parâmetros. Os gráficos exemplificam o comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ para os mesmos parâmetros adotados na Fig.(4.4)

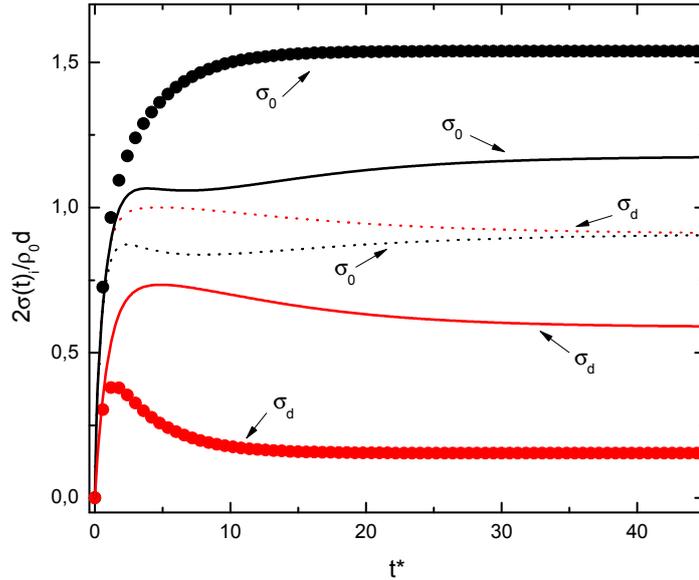
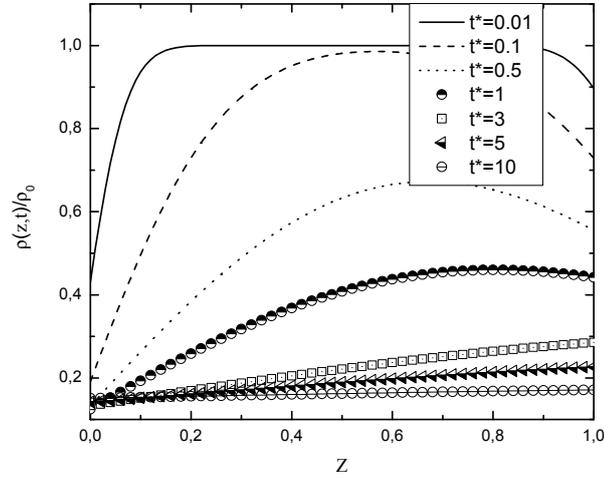
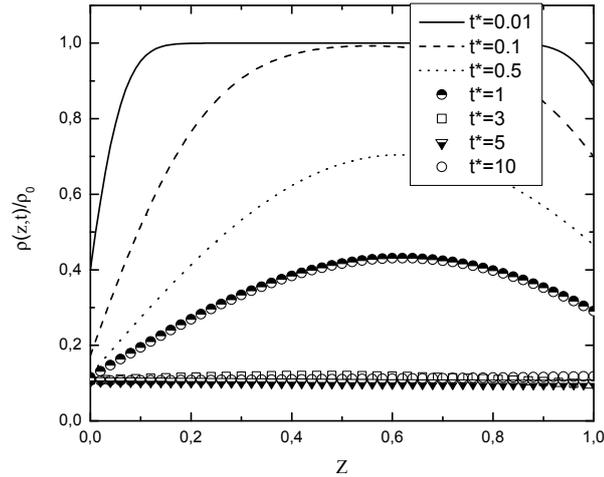


Figura 4.4: Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/[(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a]$. Os círculos fechados representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$. As linhas sólidas representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$. As linhas pontilhadas mostram o caso para $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$.

Apresentamos na Fig. (4.4) o comportamento de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ para diferentes valores de parâmetros. As curvas representadas por círculos nas cores preta e vermelha possuem o mesmo parâmetro conectado ao tempo de desorção, e diferem quanto ao tempo de adsorção, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, enquanto que $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$. Quanto ao tempo característico τ_a , que é o tempo durante o qual a partícula possui "memória" de seu estado precedente, este é considerado curto. Podemos notar que devido ao curto tempo de memória, recuperamos o comportamento das curvas representadas por linhas sólidas da Fig. (4.1), em que ambas as superfícies são representadas por funções delta. Da mesma forma, o gráfico da densidade de partículas no volume, gerado com os mesmos parâmetros citados anteriormente, Fig. (4.5(a)), se assemelha ao da Fig. (4.2(b)).



(a) $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$.



(b) $\tau_d/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$.

Figura 4.5: Comportamento de $\rho(z,t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para alguns intervalos de tempo (parâmetros correspondentes às curvas representadas respectivamente pelos círculos e linhas sólidas da Fig(4.4)).

Para os dois pares de curvas (linhas sólidas e pontilhadas) da Fig. (4.4), conside-

ramos que τ_a seja um tempo longo, havendo, portanto, a presença do efeito memória na parede localizada em $z = d$. No entanto, o comportamento não-monotônico é observado em ambas as superfícies, dependendo também dos parâmetros τ_{κ_i} e τ_i . Para a curva sólida, o tempo de adsorção em $\sigma_0(t)$ é menor do que em $\sigma_d(t)$. Isto acarreta um crescimento rápido da densidade de partículas adsorvidas em $z = 0$, porém, devido ao efeito memória e ao longo tempo de dessorção em $z = d$, ocorre uma oscilação em σ_0 . A Fig. (4.2(c)) mostra a distribuição de partículas no volume para alguns tempos característicos t^* , referentes ao comportamento descrito anteriormente. Para a curva pontilhada da Fig. (4.4), ambas as superfícies possuem os mesmos tempos de adsorção e dessorção. Como consequência, as superfícies, após um longo período de tempo, alcançam a mesma densidade de partículas. Isto ocorre devido ao comportamento não-Markoviano do processo de adsorção da superfície em $z = d$. A memória no processo de adsorção-dessorção afeta ambas superfícies, e pode ser associada ao longo tempo decorrido para que ambas as superfícies alcancem a mesma densidade de partículas. Além do mais, através da Fig. (4.6), que mostra o comportamento de $\rho(z,t)/\rho_0$ correspondente à curva pontilhada da Fig. (4.4), é possível notar a grande variação na densidade de partículas no volume. Comparando as curvas para os tempos $t^* = 5$ e $t^* = 40$, vemos que a distribuição de partículas no volume atinge um estado estacionário ($t^* = 40$) com concentração maior do que em estados precedentes ($t^* = 5$). Tal comportamento é consequência do longo tempo que a superfície em $z = d$ possui para dessorver partículas inicialmente adsorvidas.

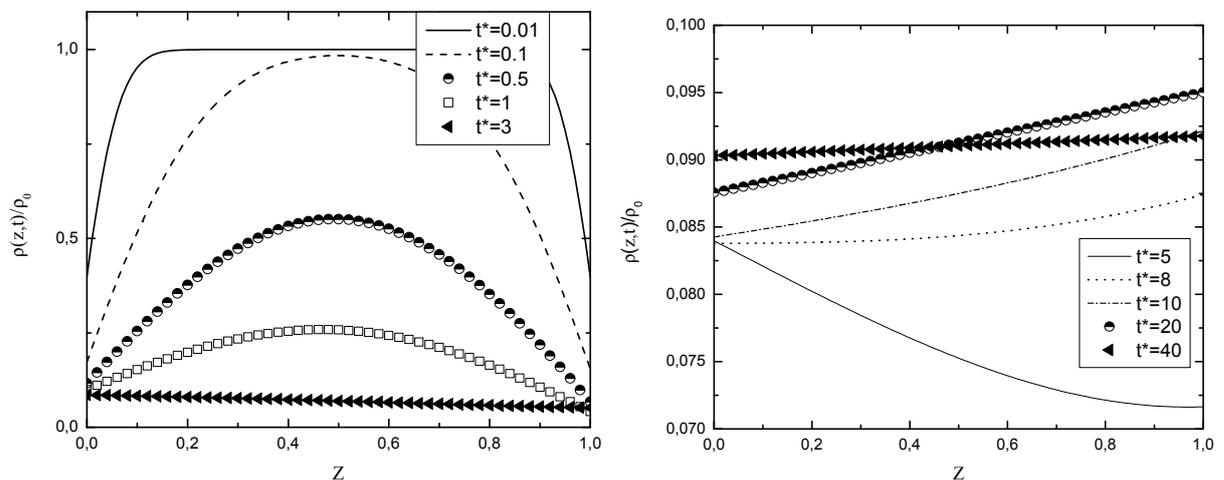


Figura 4.6: Comportamento de $\rho(z,t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para vários intervalos de tempo, considerando $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$ (valores correspondentes à curva pontilhada da Fig. (4.4)).

Como dito na introdução deste capítulo, o modelo aqui apresentado pode ser diretamente aplicado em sistemas de cristais líquidos, que vem sendo extensivamente estudados como meio para processamento óptico e armazenamento. A reorientação de cristais líquidos dopados com corantes através da foto indução causada pela adsorção de corantes, pode ser citado entre esses. Os corantes foram adicionados inicialmente, como agentes

passivos para visualizar a mudança do diretor na presença de um campo elétrico estático. No entanto, pesquisas mostraram que o corante aumenta a sensibilidade do cristal líquido à irradiação de luz. Em [21], por exemplo, mostrou-se que para um cristal líquido dopado com corantes sob a irradiação de luz, a fase de moléculas do corante se separa do cristal líquido hospedeiro e estas são adsorvidas ao substrato da célula. Embora a intensidade da luz incidente seja uniforme no interior da área irradiada, a densidade de corante adsorvido é modulada de acordo com a modulação do diretor do cristal líquido. As moléculas de corantes adsorvidas formam uma impressão na superfície que retrata as distorções na orientação do diretor do cristal líquido hospedeiro.

Kuksenok *et al.* mostraram que em sistemas de cristais líquidos dopados com corantes, o processo de adsorção-dessorção das moléculas de corante pode ocorrer com ou sem a irradiação de luz (adsorção *dark*). Esse problema foi explorado teoricamente considerando que os corantes difundem na presença de um campo potencial criado próximo às superfícies por interações eletrostáticas e de van der Waals e por parâmetros específicos do cristal líquido. Durante a irradiação, um substrato recebia luz enquanto o outro não; conseqüentemente, mostrou-se que a cinética das duas superfícies eram diferentes. Os resultados encontrados em [47], Fig. (4.7), são similares aos apresentados na Fig. (3.2). A semelhança entre o comportamento das curvas é esperada, pois, presume-se que ocorra a ligação de corantes com a superfície sem efeitos de memória, assim como reportado aqui, quando considerado o processo de quimissorção em ambas superfícies.

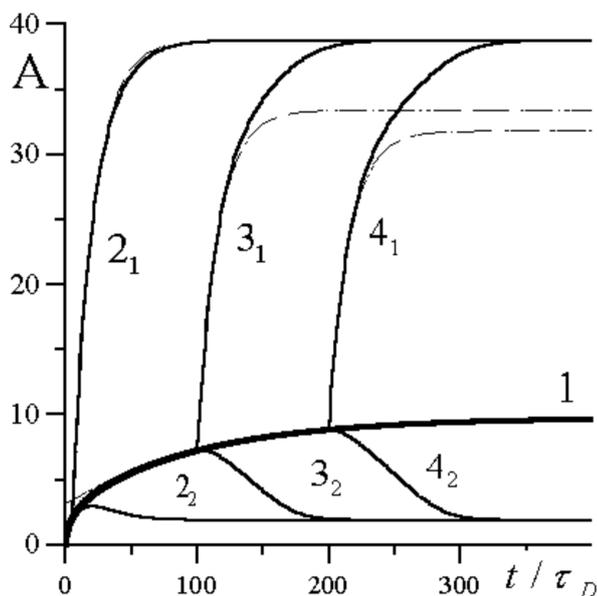


Figura 4.7: Cinéticas das densidades superficiais de corantes adsorvidos (em número de camadas moleculares) no substrato sem irradiação de luz (linha 1) e com irradiação começando em diferentes momentos: (2) $t_0 = 5\tau_D$; (3) $t_0 = 100\tau_D$; (4) $t_0 = 200\tau_D$ (os subíndices 1 e 2 são referentes ao substrato com e sem irradiação, respectivamente) [47].

De fato, os parâmetros fenomenológicos usados em nosso estudo podem ser conectados com parâmetros microscópicos [22], e um paralelo com o modelo apresentado em [47]

pode ser estabelecido. Entretanto, nosso modelo é mais simples de aplicar e pode prever comportamentos mais complexos, com ou sem efeito memória.

Outra interessante aplicação para o nosso modelo é a adsorção em grãos de Janus [48]. Essas partículas podem ser nanopartículas esféricas, cilíndricas ou na forma de discos, cujas superfícies são tratadas para apresentar duas ou mais propriedades físico-químicas. Carvalho *et al.* estudaram a adsorção direcionada eletrostaticamente de cadeias polieletrólito flexíveis em nanoesferas de Janus, via simulação Monte Carlo e considerações analíticas [49]. A esfera é composta por dois hemisférios de cargas opostas. Foram estudadas em detalhes condições críticas para a adsorção de uma cadeia de polieletrólito em função do raio da partícula de Janus e da sua densidade superficial de carga, bem como em função da concentração de sal na solução ambiente e do comprimento de blindagem do eletrólito. Além disso, o comportamento encontrado difere da esfera uniforme. Nosso modelo incorpora a ideia principal por trás de tais fenômenos. De fato, uma extensão deste trabalho é solucionar o conjunto de equações apresentado aqui em coordenadas esféricas para obter resultados analíticos da adsorção de partículas neutras por esferas de Janus. Uma outra extensão é considerar partículas carregadas conectando o modelo com a equação de Poisson.

Análise dos Regimes Difusivos Causados por Diferentes Superfícies Adsorventes

Apresentaremos, neste capítulo, o estudo dos regimes difusivos resultantes no sistema devido à presença de diferentes superfícies adsorventes. Para isso, primeiramente, apresentaremos uma breve introdução sobre variância, difusão usual e difusão anômala. Posteriormente, apresentaremos os regimes difusivos resultantes. A análise será realizada para os casos mostrados no capítulo anterior.

5.1 Variância e Difusão

A medida de variabilidade mais comum utilizada em estatística é a **variância**, que é uma função dos desvios (ou distâncias) das medições, a partir da sua média, $\langle(\Delta z)^2\rangle = \langle(z - \langle z \rangle)^2\rangle$. Quanto maior for a variância de um conjunto de medições, tanto maior será a quantidade de variação dentro do conjunto [50].

Com o cálculo da variância, é possível caracterizar, por exemplo, o coeficiente de difusão dependente do tempo quando o processo de adsorção-dessorção é considerado [24], em que, $D(t) = (\Delta z)^2/2t$, este varia temporalmente devido à inconstância do regime difusivo com o decorrer do tempo.

No trabalho apresentado por Albert Einstein em 1905, no qual realizou um desenvolvimento mais formal do movimento browniano [8], ele, após derivar a equação diferencial para a densidade de partículas em função do espaço e do tempo, obteve a expressão para o desvio quadrático médio (variância). Tal expressão nos diz que a variância das partículas se difundindo tem dependência linear com o tempo, $(\Delta z)^2 \propto t$. Para este comportamento, dá-se o nome de **difusão usual**

Contudo, em uma ampla diversidade de sistemas o deslocamento médio quadrático tem um crescimento não-linear com o tempo. Nestes casos os comprimentos dos passos no processo difusivo não são iguais. Tal comportamento para as partículas é denominado

difusão anômala.

Quando ocorre uma difusão anômala, a variância de uma partícula, $(\Delta z)^2$, será dado por uma lei de potência em função do tempo: $(\Delta z)^2 \propto t^\gamma$; para $(0 < \gamma < 1)$ o regime é caracterizado como sendo subdifusivo, enquanto que para $(\gamma > 1)$ é caracterizado como sendo superdifusivo [29].

A variância é um importante parâmetro porque é a medida do espalhamento da distribuição em torno do seu valor médio. Para o problema abordado aqui, a variância é diretamente afetada pela superfície, uma vez que a imobilização por adsorção das partículas acontece à medida que essas exploram o meio.

5.2 Análise dos Regimes Difusivos

Para calcular a variância em z , $(\Delta z)^2$ para os casos em que as superfícies limitantes do sistema apresentam diferentes processos de adsorção-dessorção, partiremos das Eqs. (4.23) e (4.33), apresentadas no capítulo anterior, que são, respectivamente, as equações para $\rho(z, t)$ para os cenários em que: ambas superfícies apresentam o mecanismo de quimissorção com parâmetros distintos entre elas; e quando uma superfície apresenta quimissorção e a outra fisissorção.

Os parâmetros a serem usados para o cálculo da variância, considerando, primeiramente, o caso que ambas as superfícies adsorvem quimicamente, serão os mesmo utilizados na Fig. (4.1). O gráfico da Fig. (5.1) nos mostra as curvas resultantes do cálculo de $(\Delta z)^2$ para $\mathcal{K}_i(s) = 1/\tau_i$.

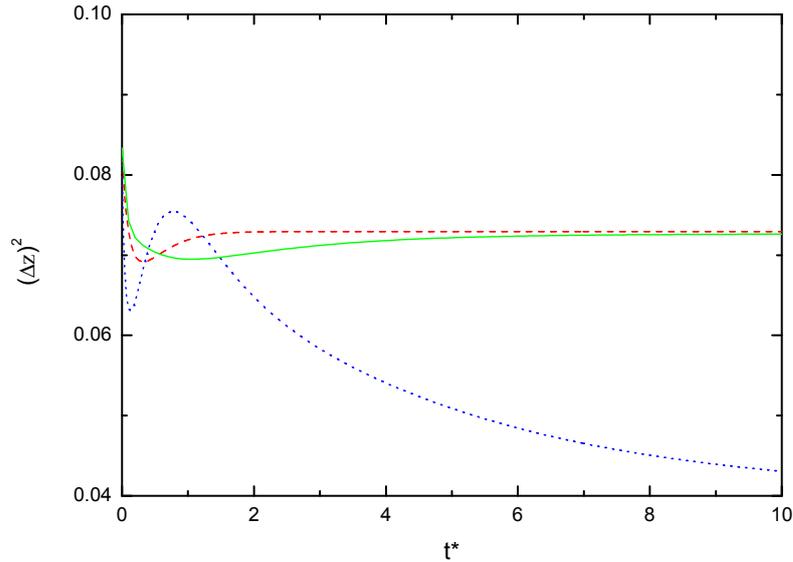


Figura 5.1: $(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$. A linha tracejada representa o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$ e $\tau_D/\tau_0 = 4$. A linha pontilhada representa o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$. A linha sólida mostra o caso para o qual $\tau_d/\tau_0 = 20$, $\tau_D/\tau_0 = 40$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 10$.

Na Fig. (5.1), a linha tracejada corresponde ao caso em que ambas as superfícies possuem os mesmos parâmetros, ou seja, $\mathcal{K}_0(t) = \mathcal{K}_d(t)$. Como esperado, ocorre o decréscimo da curva, uma vez que a distribuição da densidade de partículas no volume está a diminuir ao longo do tempo, até atingir um valor constante. A curva representada pela linha sólida corresponde aos mesmo parâmetros das linhas tracejadas apresentadas na Fig. (4.1), em que os tempos de adsorção são os mesmo para ambas as superfícies. Este fato acarreta, para longos tempos, o alcance do mesmo valor constante como a linha tracejada.

Para a linha pontilhada da Fig. (5.1), que possui os mesmos parâmetros das linhas sólidas da Fig. (4.1), temos que o comportamento difere das duas curvas apresentadas anteriormente. Ocorre que, devido ao desequilíbrio na taxa de adsorção ($\tau_{\kappa_0} = \tau_{\kappa_d}/10$), a densidade volumétrica de partículas tenha uma evolução lenta, levando um longo tempo para uma completa imobilização. Conseqüentemente, o desvio quadrático médio, $(\Delta z)^2$, leva um longo tempo para atingir um ponto de saturação.

Consideramos agora, o caso em que as superfícies apresentam em $z = 0$ o processo de adsorção química ($\mathcal{K}_0 = 1/\tau_0$) e em $z = d$ o processo de adsorção física ($\mathcal{K}_d = 1/[(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a]$). Os parâmetros a serem considerados para o cálculo de $(\Delta z)^2$ em função de t^* , Fig. (5.2), são os mesmo para as curvas apresentadas na Fig. (4.4).

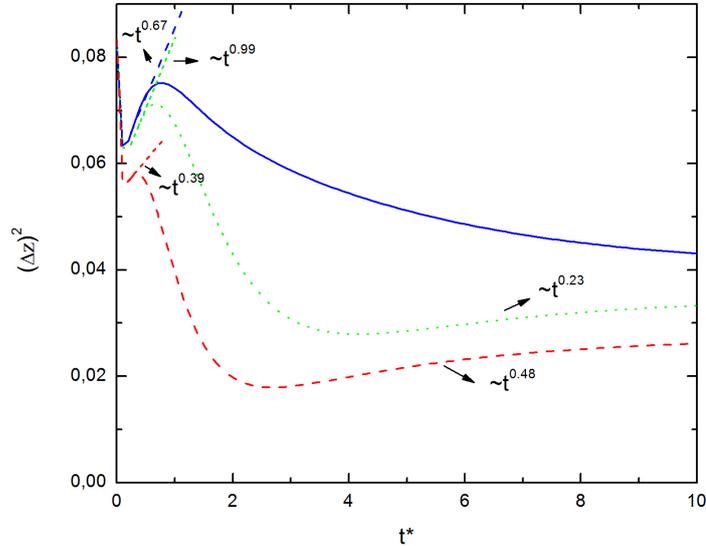


Figura 5.2: $(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/[(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a]$. A linha sólida representa o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$. A linha pontilhada representa o caso em que $\tau_d/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$. A linha tracejada mostra o caso para $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$.

A curva sólida da Fig. (5.2), é igual à curva pontilhada da Fig. (5.1) uma vez que todos os parâmetros comuns possuem os mesmos valores, pois, como dito anteriormente, para τ_a pequeno, o efeito memória é extinto, e o processo de adsorção comporta-se como quimissorção. As curvas pontilhada e tracejada apresentam um longo tempo para alcançarem um valor constante, mesmo quando $\tau_{\kappa_0} = \tau_{\kappa_d}$ (curva pontilhada), devido à presença

do efeito memória. Para as três curvas da Fig. (5.2), no período em que $(\Delta z)^2$ aumenta, a distribuição se espalha, Fig. (4.4), devido ao processo de desorção pelas superfícies. Podemos, portanto, determinar qual regime difusivo ocorre enquanto a distribuição amplia, ao olharmos para o expoente γ de $(\Delta z)^2 \sim t^\gamma$, em que γ caracteriza os regimes difusivos em usual, subdifusivo ou superdifusivo. Para as três curvas apresentadas na Fig. (5.2), os expoentes encontrados são menores que 1, variando entre $\gamma = 0.23$ a $\gamma = 0.99$, o que caracteriza os regimes como sendo subdifusivos. A ocorrência desses regimes difusivos é induzido pelas superfícies limitantes.

Continuando a análise dos regimes difusivos, apresentamos na Fig. (5.3) um *plot* log-log de $(\Delta z)^2$ versus t^* para um conjunto de parâmetros, escolhidos de modo que o tempo de alargamento da distribuição seja longo. Tais parâmetros foram obtidos reescalando-se os parâmetros da curva tracejada da Fig. (5.2) por 10^{-5} . Por meio da Fig. (5.3), é possível observar como o processo de adsorção influencia o espalhamento do sistema e, conseqüentemente, leva a uma aproximação de regimes subdifusivos com $\gamma = 0.39$ e $\gamma = 0.48$, nas regiões em que ocorre espalhamento da distribuição.

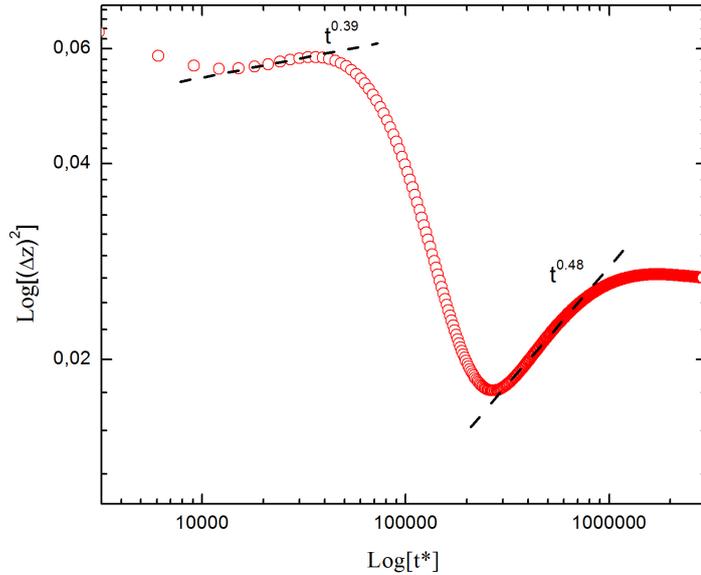


Figura 5.3: $\text{Log}[(\Delta z)^2]$ versus $\text{Log}[t^*]$ com $t^* = 4t/\tau_D$, para os parâmetros reescalados da curva tracejada da Fig. (5.2).

Iremos agora, através da Fig. (5.4), mostrar um exemplo interessante de como a diferença no mecanismo de adsorção entre as duas superfícies afeta a variância do sistema. Consideramos para os três *plots* que $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_d/\tau_0 = 1$. A linha sólida é calculada admitindo que as duas superfícies limitantes são descritas por $\mathcal{K}_i(s) = 1/\tau_i$ (processo de quimissorção), quando $\tau_{\kappa_0} = \tau_{\kappa_d}/10$. Os círculos abertos representam o caso em que a superfície em $z = 0$ adsorve quimicamente, enquanto em $z = d$ a superfície adsorve fisicamente as partículas neutras. Neste caso, $\tau_{\kappa_0} = \tau_{\kappa_d}/10$ e $\tau_a = \tau_{\kappa_d}/10$. Como mencionado anteriormente, desde que τ_a seja pequeno, ambos os conjuntos de parâmetros produzem a mesma densidade superficial de partículas (curvas sólidas na Fig. (4.1) e a

curva representada por círculos na Fig. (4.4)) e, como mostra a Fig. (5.3), a mesma $(\Delta z)^2$. Portanto, os círculos abertos na Fig. (5.3) representam o caso para o qual não acontece efeito memória. Como esperado, quando as densidades superficiais são calculadas, os comportamentos de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ substituem um ao outro, como mostra o gráfico inserido na Fig. (5.4). No entanto, se mudarmos os tempos de adsorção fazendo $\tau_{\kappa_d} = \tau_{\kappa_0}/10$ (mantendo os mecanismos de adsorção), a $(\Delta z)^2$ obtida será a representada pela curva tracejada. Essa mudança no comportamento de $(\Delta z)^2$ é devida à combinação de um curto tempo de adsorção e ao efeito memória, que altera a dinâmica das partículas no volume. Este fato é um resultado importante, nunca reportado anteriormente, que pode encontrar aplicações em sistemas nos quais a separação de espécies que estão se difundindo é necessária.

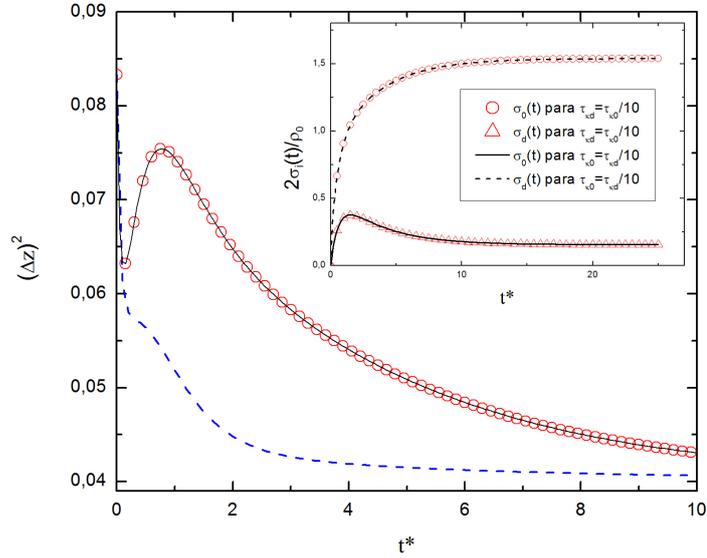


Figura 5.4: $(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$. Para os três *plots*, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_d/\tau_0 = 1$. A linha sólida é calculada admitindo que ambas as superfícies são descritas por $\mathcal{K}_i(s) = 1/\tau_i$, quando $\tau_{\kappa_0} = \tau_{\kappa_d}/10$. Os círculos abertos representam o caso em que a superfície em $z = 0$ realiza quimissorção (função delta) e a superfície em $z = d$ realiza fisissorção (função exponencial). Neste caso, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$. A curva tracejada é calculada para $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$.

Conclusão

Um sistema confinado preenchido por um líquido com partículas neutras diluídas, que podem se difundir pela amostra e serem adsorvidas pelas superfícies limitantes, foi analisado. Apresentamos primeiramente o caso já existente na literatura, no qual ambas as superfícies possuem dinâmicas de adsorção idênticas, para fins de comparação com o problema proposto.

Neste trabalho, é considerada a análise do sistema confinado, para superfícies adsorventes não-idênticas, ou seja, uma superfície apresenta um mecanismo ou dinâmica diferente da outra. Os comportamentos distintos, apresentados no quarto capítulo, foram caracterizados usando *kernels* não-singulares na equação cinética das superfícies que representam tanto quimissorção ou fisissorção. As densidades superficial e volumétrica, assim como a variância do sistema, foram calculadas analiticamente em vários cenários. Encontramos que mesmo uma pequena diferença na taxa de adsorção-dessorção de uma superfície com relação a outra pode afetar drasticamente o comportamento do sistema como um todo, inclusive a variância, cujos valores mostram comportamentos distintos dependendo da escolha dos tempos característicos e do efeito memória.

No quinto capítulo, por meio do cálculo da variância para os casos apresentados no quarto capítulo, realizamos a análise dos regimes difusivos resultantes, caracterizando-os, através da relação $(\Delta z)^2 \sim t^\gamma$ em usual ($\gamma = 1$), subdifusivo ($0 < \gamma < 1$) ou superdifusivo ($\gamma > 1$). Demonstramos ainda, um interessante fenômeno caracterizado pelo fato de o comportamento estatístico no volume apresentar-se anômalo e este ser afetado pelas superfícies limitantes, dependendo da permuta dos parâmetros do processo de adsorção-dessorção. Conhecendo o comportamento de tal sistema de uma maneira mais realista, tal como descrito aqui, é importante em várias aplicações, como separação por adsorção de espécies difusivas e na caracterização de dielétricos por impedância.

A Transformada de Laplace

Neste trabalho, por algumas vezes, fizemos uso da transformada de Laplace. Esta transformada possui vasta aplicabilidade, mas é usada principalmente para a solução de equações diferenciais. A transformada de Laplace consiste em uma transformada integral no limite de 0 a ∞ . 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

Se uma função $f(t)$ está definida na região $0 \leq t < \infty$, com t e $f(t)$ reais, então a função $F(s)$, definida por meio da integral de Laplace

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

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

$$F(s) = \mathfrak{L}\{f(t)\}, \quad (\text{A.2})$$

assim $F(s)$ é o resultado de uma certa operação efetuada sobre uma função $f(t)$.

A integral de Laplace converge, em geral, para s em uma certa região no plano 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. Ou seja, a integral de Laplace converge à direita de uma certa reta vertical no plano s , como mostra a Fig. (A.1).

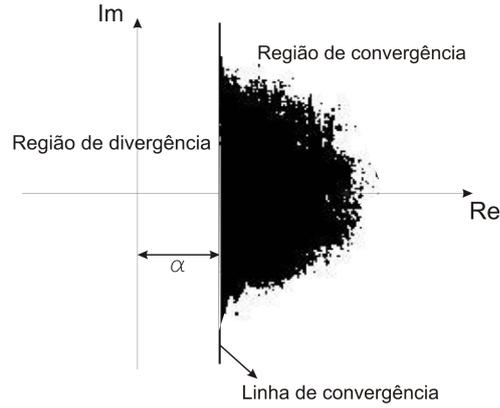


Figura A.1

Existem funções para as quais a integral de Laplace diverge para todos os valores de s ; ou seja, estas funções não possuem transformada de Laplace. A condição de existência é tal que, se $f(t)$ é uma função contínua por pedaços para $0 \leq t < \infty$ e exponencial de ordem σ_0 , então a integral de Laplace converge para $\text{Re } s > \sigma_0$.

A.1.1 Propriedades da Transformada de Laplace

A característica fundamental da transformada de Laplace, ocasionada pela própria natureza da integral de Laplace, é que duas funções idênticas em $0 \leq t < \infty$, mas distintas em outros pontos, possuem a mesma transformada.

Devido a linearidade da transformada de Laplace, temos as seguintes propriedades:

$$\text{a) } \mathcal{L}\{af(t)\} = a\mathcal{L}\{f(t)\} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{b) } \mathcal{L}\{f_1(t) + f_2(t)\} = \mathcal{L}\{f_1(t)\} + \mathcal{L}\{f_2(t)\}, \quad (\text{A.4})$$

em que o operador é o operador integral de Laplace.

Uma outra propriedade, e talvez a mais importante da transformada de Laplace, é a que relaciona $\mathcal{L}\{f(t)\}$ e $\mathcal{L}\{f'(t)\}$. Partindo da suposição de que $f(t)$ seja contínua e integrável na integral de Laplace por partes:

$$\int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt = -(1/s)e^{-st} f(t)|_0^{\infty} + (1/s) \int_0^{\infty} e^{-st} f'(t) dt \quad (\text{A.5})$$

ou

$$s \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt = f(0) + \int_0^{\infty} e^{-st} f'(t) dt. \quad (\text{A.6})$$

Supondo que $\mathcal{L}\{f'(t)\}$ existe, isso pode ser escrito como sendo

$$\mathcal{L}\{f'(t)\} = s\mathcal{L}\{f(t)\} - f(0) \quad (\text{A.7})$$

que é conhecida como a propriedade da derivação, ou ainda em geral, para uma n -ésima

derivada

$$\mathfrak{L}\{f^{(n)}(t)\} = s^n \mathfrak{L}\{f(t)\} - \sum_{k=1}^n s^{k-1} f^{(n-k)}(0), \quad (\text{A.8})$$

em que $f^{(m)}(t)$ é a m -ésima derivada de $f(t)$ e $f^{(m)}(0)$ é o seu valor em $t = 0$.

A.2 A Transformada Inversa

Após aplicar a transformada de Laplace para resolver, por exemplo, uma equação diferencial (ou ordinária), nos deparamos com o problema da transformada de Laplace inversa, ou seja, o problema em determinar a função desconhecida $f(t)$ a partir de sua transformada de Laplace $F(s)$ (que é a solução no espaço de Laplace). Inverter a transformada de Laplace não é, em geral, um problema simples. Geralmente transformadas inversas podem ser encontradas em tabelas, que mostram a função e sua respectiva inversa. Porém, algumas vezes, a função não tem, a priori, transformada inversa tabelada. Mas, em alguns casos, o problema da inversão é muito facilitado pelo fato de a transformada de Laplace ser uma transformação linear. Usamos essa propriedade, a fim de rearranjar a função, decompondo-a em frações parciais com inversas tabeladas. Um outro meio de encontrar as inversas não tabeladas, é usando o teorema da convolução.

A.2.1 O Teorema da Convolução

Frequentemente, 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

$$X(s) = F(s)G(s), \quad (\text{A.9})$$

tal que temos

$$\mathfrak{L}^{-1}\{F(s)\} = f(t), \quad (\text{A.10})$$

e

$$\mathfrak{L}^{-1}\{G(s)\} = g(t), \quad (\text{A.11})$$

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 $\mathfrak{L}^{-1}\{F(s)G(s)\}$ se $\mathfrak{L}^{-1}\{F(s)\} = f(t)$ e $\mathfrak{L}^{-1}\{G(s)\} = g(t)$ 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

$$(f * g) \equiv \int_0^t f(\tau)g(t - \tau)d\tau. \quad (\text{A.12})$$

Observe que $(f * g) = (g * f)$, como facilmente pode ser verificado pela mudança de variável $u = t - \tau$. Desta definição segue que

$$\mathfrak{L}\{(f * g)\} = F(s)G(s) \quad (\text{A.13})$$

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 é possível inverter a nossa função com a ajuda das técnicas mencionadas. Nestes casos, devemos usar as variáveis complexas como ferramentas.

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

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} F(z)e^{tz} dz, \quad (\text{A.14})$$

em que γ é a abscissa de convergência de Laplace. O valor de γ deve ser tal que todas as singularidades devem estar à esquerda desta reta, ou seja, a parte real de γ 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

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt. \quad (\text{A.15})$$

A prova da Eq.(A.14) é a seguinte: considere uma função diferenciável por partes $F(t)$ e definida para $t > 0$. Seja também a função $g(t) = f(t)e^{-\gamma t}$. Se $F(t)$ diverge como $e^{\alpha t}$, requer que γ seja maior do que α , para $g(t)$ ser convergente. Agora, com $g(t) = 0$ para $t < 0$ e o caso contrário devidamente restrito de modo a que possa ser representado por uma integral de Fourier

$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iut} du \int_0^{\infty} e^{-iuv} g(v) dv. \quad (\text{A.16})$$

Substituindo-se $g(t)$ por $f(t)e^{-\gamma t}$ teremos

$$f(t) = \frac{e^{\gamma t}}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iut} du \int_0^{\infty} e^{-iuv} f(v) e^{-\gamma v} dv. \quad (\text{A.17})$$

Fazendo agora a troca de variáveis $s = \gamma + iu$, a integral sobre v é lançada na forma da

transformada de Laplace,

$$F(s) = \int_0^{\infty} F(v)e^{-sv}dv. \quad (\text{A.18})$$

Resolver a integral de Browinich 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 devem ser tomados com relação as singularidades da função, a ordem dos polos ou se a função é unívoca ou pluvorívoca, exigindo ou não as linhas de corte, onde a função não é analítica.

Referências Bibliográficas

- [1] C. W. Scheele. *Chemische Abhandlung von Luft und dem Feuer*, 49:1344–1352, 1773.
- [2] F. Fontana. *Memorie Mat. Fis. Soc. Ital.*, 1:679, 1777.
- [3] H. Kayser. *Ann. Phys.*, 12:526, 1881.
- [4] H. Kayser. *Ann. Phys.*, 14:450, 1881.
- [5] I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1416, 1918.
- [6] A. Dabrowski. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3):135 – 224, 2001.
- [7] R. Brown. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july, and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Magazine N. S.*, 4:161–173, 1828.
- [8] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [9] M. Smoluchowski. Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d’un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion. *Bulletin Internacional de l’Academie des Sciences de Cracovie*, pages 202–203, 1906.
- [10] M. Smoluchowski. Essai d’une théorie cinétique du mouvement brownien et des milieux troubles. *Bull. Acad. Scie. Cracovie Mat.-nat.*, pages 577–602, 1906.
- [11] Angel A. Desenvolvimento do conceito de difusão: De fourier ao modelo de Fick.
- [12] J. L. de Paula, P. A. Santoro, R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, F. Ciuchi, A. Mazzulla, and N. Scaramuzza. Non-debye relaxation in the dielectric response

- of nematic liquid crystals: Surface and memory effects in the adsorption-desorption process of ionic impurities. *Phys. Rev. E*, 86:051705, Nov 2012.
- [13] Steven S Andrews and Dennis Bray. Stochastic simulation of chemical reactions with spatial resolution and single molecule detail. *Physical Biology*, 1(3):137, 2004.
- [14] Olga K. Dudko, Alexander M. Berezhkovskii, and George H. Weiss. Time-dependent diffusion coefficients in periodic porous materials? *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(45):21296–21299, 2005. PMID: 16853761.
- [15] Sophia Wassen, Romain Bordes, Tobias Geback, Diana Bernin, Erich Schuster, Niklas Loren, and Anne-Marie Hermansson. Probe diffusion in phase-separated bicontinuous biopolymer gels. *Soft Matter*, 10:8276–8287, 2014.
- [16] Sergei Naumov, Rustem Valiullin, Peter A. Monson, and Jörg Kärger. Probing memory effects in confined fluids via diffusion measurements. *Langmuir*, 24(13):6429–6432, 2008. PMID: 18537275.
- [17] Haroldo V Ribeiro, Angel A Tateishi, Luiz G A Alves, Rafael S Zola, and Ervin K Lenzi. Investigating the interplay between mechanisms of anomalous diffusion via fractional brownian walks on a comb-like structure. *New Journal of Physics*, 16(9):093050, 2014.
- [18] Olga K. Dudko, Alexander M. Berezhkovskii, and George H. Weiss. Time-dependent diffusion coefficients in periodic porous materials? *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(45):21296–21299, 2005.
- [19] G. Barbero and L.R. Evangelista. *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. Liquid Crystals Book Series. Taylor & Francis, 2005. ISBN 9781420037456.
- [20] S. H. Perlmutter, D. Doroski, and G. Moddel. Degradation of liquid crystal device performance due to selective adsorption of ions. *Applied Physics Letters*, 69(9), 1996.
- [21] D. Voloschenko and O. D. Lavrentovich. Light-induced director-controlled microassembly of dye molecules from a liquid crystal matrix.
- [22] G. Barbero and L. R. Evangelista. Adsorption phenomenon of neutral particles and a kinetic equation at the interface. *Phys. Rev. E*, 70:031605, Sep 2004.
- [23] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero. Memory effect in the adsorption phenomena of neutral particles. *Phys. Rev. E*, 75:042601, Apr 2007.

- [24] Maximilien Levesque, Olivier Bénichou, and Benjamin Rotenberg. Molecular diffusion between walls with adsorption and desorption. *The Journal of Chemical Physics*, 138(3):–, 2013.
- [25] B. López-González, A. Dector, F.M. Cuevas-Muñiz, N. Arjona, C. Cruz-Madrid, A. Arana-Cuenca, M. Guerra-Balcázar, L.G. Arriaga, and J. Ledesma-García. Hybrid microfluidic fuel cell based on laccase/c and auag/c electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 62(0):221 – 226, 2014.
- [26] A. Sparavigna, O. D. Lavrentovich, and A. Strigazzi. Periodic stripe domains and hybrid-alignment regime in nematic liquid crystals: Threshold analysis. *Phys. Rev. E*, 49:1344–1352, Feb 1994.
- [27] R. S. Zola, L. R. Evangelista, Y.-C Yang, and D.-K. Yang. Surface induced phase separation and pattern formation at the isotropic interface in chiral nematic liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 110:057801, Jan 2013.
- [28] E. Beerdsen, B. Smit, and D. Dubbeldam. Molecular simulation of loading dependent slow diffusion in confined systems. *Phys. Rev. Lett.*, 93:248301, Dec 2004.
- [29] Ralf Metzler, Jae-Hyung Jeon, Andrey G. Cherstvy, and Eli Barkai. Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:24128–24164, 2014.
- [30] Olga K. Dudko, Alexander M. Berezhkovskii, and George H. Weiss. Diffusion in the presence of periodically spaced permeable membranes. *The Journal of Chemical Physics*, 121(22), 2004.
- [31] Leonardo Dagdug, Alexander M. Berezhkovskii, Yurii A. Makhnovskii, and Vladimir Yu. Zitserman. Transient diffusion in a tube with dead ends. *The Journal of Chemical Physics*, 127(22):–, 2007.
- [32] Surya K. Ghosh, Andrey G. Cherstvy, and Ralf Metzler. Non-universal tracer diffusion in crowded media of non-inert obstacles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:1847–1858, 2015.
- [33] Veridiana G. Guimaraes, Haroldo V. Ribeiro, Quan Li, Luiz R. Evangelista, Ervin K. Lenzi, and Rafael S. Zola. Unusual diffusing regimes caused by different adsorbing surfaces. *Soft Matter*, 11:1658–1666, 2015.
- [34] Adolph Fick. On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100(1):33 – 38, 1995. The early history of membrane science selected papers celebrating vol. 100.

- [35] Ronald A Siegel and Robert Langert. A new monte carlo approach to diffusion in constricted porous geometries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 109(2):426 – 440, 1986.
- [36] Arturs Zarins, Gunta Kizane, Arnis Supe, Regina Knitter, Matthias H.H. Kolb, Juris Tiliks Jr., and Larisa Baumane. Influence of chemisorption products of carbon dioxide and water vapour on radiolysis of tritium breeder. *Fusion Engineering and Design*, 89(7-8):1426 – 1430, 2014. Proceedings of the 11th International Symposium on Fusion Nuclear Technology-11 (ISFNT-11) Barcelona, Spain, 15-20 September, 2013.
- [37] Charles Kemball. Entropy of adsorption. volume 2 of *Advances in Catalysis*, pages 233 – 250. Academic Press, 1950.
- [38] Duong D. Do. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*.
- [39] Drew Myers. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*.
- [40] Rouquel J. Rouquel F. and Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*.
- [41] J. E. Lennard-Jones. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 28:333–359, 1932.
- [42] A. P. Gast A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*.
- [43] R M Hill and L A Dissado. Debye and non-debye relaxation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(19):3829, 1985.
- [44] R.S. Zola, F.C.M. Freire, E.K. Lenzi, L.R. Evangelista, and G. Barbero. Kinetic equation with memory effect for adsorption-desorption phenomena. *Chemical Physics Letters*, 438(1-3):144 – 147, 2007.
- [45] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*.
- [46] George B. Arfken, Hans J. Weber, and Frank E. Harris. Chapter 20 - integral transforms. In George B. ArfkenHans J. WeberFrank E. Harris, editor, *Mathematical Methods for Physicists (Seventh Edition)*, pages 963 – 1046. Academic Press, Boston, seventh edition edition, 2013. ISBN 978-0-12-384654-9.
- [47] O. V. Kuksenok e S. V. Shiyonovskii. Surface control of dye adsorption in liquid crystals. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 359:107–118, 2001.
- [48] P. G. de Gennes. Soft matter. *Rev. Mod. Phys.*, 64:645–648, Jul 1992.

- [49] Sidney J. de Carvalho, Ralf Metzler, and Andrey G. Cherstvy. Critical adsorption of polyelectrolytes onto charged janus nanospheres. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16: 15539–15550, 2014.
- [50] W. Mendenhall D. D. Wackerly and R. L. Scheaffer. *Mathematical Statistics with Applications*.