



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Trabalho de Dissertação

**DIFUSÃO E ADSORÇÃO-DESSORÇÃO  
EM SISTEMAS CONFINADOS COM  
MEIO MODULADO**

Acadêmica: Milena Camila Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola

Maringá, 1 de junho de 2021



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Trabalho de Dissertação

# **DIFUSÃO E ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM SISTEMAS CONFINADOS COM MEIO MODULADO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Rafael Soares Zola, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Acadêmica: Milena Camila Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola

Maringá, 1 de junho de 2021

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

F363d

Fernandes, Milena Camila

Difusão e adsorção-dessorção em sistemas confinados com meio modulado / Milena Camila Fernandes. -- Maringá, PR, 2021.  
94 f.: il. color., 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, 2021.

1. Difusão. 2. Cristais Líquidos. 3. Regimes Difusivos. 4. Adsorção-Dessorção. 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 23.ed. 530.429

MILENA CAMILA FERNANDES

**DIFUSÃO E ADSORÇÃO-DESSORÇÃO EM SISTEMAS CONFINADOS  
COM MEIO MODULADO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 22 de abril de 2021.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Rafael Soares Zola  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Apucarana  
Programa de Pós-Graduação em Física – PFI/UEM

---

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi  
Universidade Federal do Paraná – UFPR

---

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista  
Programa de Pós-Graduação em Física – PFI/UEM

*À memória de Yago Martins Puertas.*

# Agradecimentos

À minha família, minha mãe, irmão e avó. Meu eterno agradecimento pelo apoio diário, desde o começo da vida e em especial ao longo deste mestrado.

Às pessoas que compartilham comigo a vida. Tomo a liberdade de citar aqui: Mainara, Daísa, Laís, Pedro, Beatriz, Rafael, Farinha, Ariane, Marcos, Vinícius, João, Patrick e Guilherme.

Aos professores que me fizeram chegar até aqui. Aos professores do ensino fundamental, médio, de toda a graduação e mestrado em Física. Sou eternamente grata por todo conhecimento compartilhado e pela oportunidade de sempre estar próxima desta profissão tão fundamental e que tenho profunda admiração.

Aos professores e alunos que construíram a imensa base teórica e experimental, nas quais este trabalho se sustentou. Esta dissertação só foi possível devido à dedicação de muitos que vieram antes.

Aos meus companheiros do grupo de pesquisa, por todo apoio e conhecimento que recebi. Em especial, gostaria de agradecer ao Renato e a Veridiana, pela enorme contribuição para que este trabalho fosse construído, pela paciência nos ensinamentos, pelo apoio sempre que precisei.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rafael Soares Zola, por todo tempo, paciência e dedicação ao longo deste mestrado. Meu muito obrigada.

À Mônica, por todo trabalho dedicado à pós-graduação em Física da UEM.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

*“Nenhum homem pode revelar a  
você coisas que já não estejam  
semidespertas nas manhãs de  
seu conhecimento. (...) Pois a  
visão de um homem não oferece  
suas asas a outro.”*

---

Khalil Gibran

# Sumário

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	viii
Introdução	1
<b>1 Formulação Teórica</b>	<b>4</b>
1.1 Fenômeno da Adsorção-dessorção	4
1.1.1 Adsorção Física	6
1.1.2 Adsorção Química	6
1.2 Conceitos da Dinâmica	7
1.2.1 Conservação e Continuidade	7
1.2.2 Fenômeno da Difusão	8
1.2.3 Regimes Difusivos	10
1.2.4 Cinética das Superfícies	11
1.2.5 Efeito Memória	14
<b>2 Difusão em Meios Limitados: Meio Não Modulado</b>	<b>16</b>
2.1 O Modelo	16
2.2 Caso Delta	20
2.3 Caso Exponencial	25
<b>3 Difusão em Meios Limitados: Meio Modulado</b>	<b>32</b>
3.1 Método das Linhas	32
3.1.1 Método das Diferenças Finitas	33
3.1.2 Método de Dormand-Prince	35
3.2 O Modelo	37
3.2.1 Equações de Volume e Superfície	37
3.2.2 Dinâmica de Espalhamento	43
<b>4 Análise dos Resultados</b>	<b>48</b>
4.1 Densidade Volumétrica e Superficial	48
4.1.1 Comportamento em Relação aos Tempos Característicos	48
4.1.2 Comportamento em Relação à Frequência e Amplitude	51
4.2 Deslocamento Quadrático Médio	62
4.2.1 Comportamento para Tempos Iniciais	62
4.2.2 Comportamento em Relação à Amplitude e Frequência	65

Conclusões	74
Referências Bibliográficas	76

# Resumo

Embora existam estudos sobre sistemas envolvendo o fenômeno da difusão que ocorre em meios lamelares ou modulados, o estudo destes sistemas, quando também os consideramos confinados e com a coexistência do fenômeno da adsorção nestas superfícies limitantes, ainda não foram amplamente investigados. Esse caso é aplicável experimentalmente de diversas maneiras, como é o caso da difusão de partículas que ocorre em *displays*. Quando levamos em conta que o material em que estas partículas estão se difundindo é um cristal líquido esmétrico ou nemático quiral, então temos um meio que possui um tipo de modulação que pode influenciar o processo difusivo. Por estes sistemas serem frequentemente estudados na interface cristal líquido-sólido, a presença do fenômeno da adsorção também deve ser levada em conta. Impurezas iônicas ou partículas neutras podem se difundir e estarem sujeitas à adsorção-dessorção, gerando alguns efeitos de superfície, como a alteração da energia de ancoramento e da direção do eixo-fácil das moléculas de cristal líquido nas superfícies; daí a importância de se estudar a difusão em conjunto com adsorção-dessorção. Nesse contexto, estudamos o fenômeno da difusão de partículas neutras através de um meio contendo um líquido isotrópico e modulado espacialmente. Simultaneamente, o líquido é confinado e limitado por duas superfícies, nas quais o processo de adsorção-dessorção pode ocorrer e, além disso, um efeito memória, associado a este processo, também foi considerado. Então, o coeficiente de difusão varia periodicamente no espaço, sendo possível mostrar como este meio modulado afeta as distribuições para as densidades volumétrica e superficial de partículas ao modificarmos os parâmetros que controlam a modulação. Os regimes difusivos também foram estudados, a fim de investigar como a variação da modulação, neste sistema confinado, afeta o desvio quadrático médio em função do tempo, tornando o regime superdifusivo, normal ou subdifusivo.

**Palavras chave:** Difusão, Meio modulado, Adsorção-dessorção, Cristais líquidos.

# Abstract

Although there are studies on systems involving the phenomenon of diffusion that occurs in lamellar or modulated media, the study of these systems, when we also consider them confined and with the coexistence the adsorption phenomenon on these limiting substrates, has not yet been widely investigated. This case is applicable experimentally in several ways, such as the diffusion of particles that occurs in displays. When we take into account that the material in which these particles are diffusing is an smectic or cholesteric liquid crystal, then we have a medium that has a type of modulation that can influence the diffusive process. Because these systems are frequently studied at the liquid crystal-solid interface, the presence of the adsorption phenomenon must also be taken into account. Ionic impurities or neutral particles can diffuse and be subject to adsorption-desorption, generating some surface effects such as the alteration of the anchoring energy and easy axis direction of the liquid crystal molecules on the substrates; hence the importance of studying the diffusion in conjunction with adsorption-desorption. In this context, we study diffusing neutral particles in a confined isotropic liquid whose diffusion coefficient periodically varies across the sample. Simultaneously, the liquid is confined and limited by two surfaces, on which the adsorption-desorption process can occur and, moreover, a memory effect, associated with this process, was also considered. Then, it was possible to show how this modulation affects bulk and surface distributions by modifying the parameters that control the modulation. The diffusing regimes were also studied in order to investigate how the modulation, in this confined system, affects the mean square displacement over time, making the regime superdiffusive, normal or subdiffusive.

**Keywords:** Diffusion, Adsorption-desorption, Modulated medium, Liquid crystals.

# Lista de Figuras

1.1	Representação ilustrativa da adsorção, fenômeno onde as partículas aderem apenas na superfície do sólido, em contraposição com a absorção, onde as partículas podem se encaminhar para o interior do sólido, penetrando em seu volume [1]. . . . .	5
1.2	Esquema ilustrativo do processo de difusão em um meio apresentando duas concentrações: $\rho_1$ e $\rho_2$ . As partículas (ponto de vista microscópico) em um meio líquido, nas quais, devido à diferença de concentração, também representada pelo gradiente de cor ao fundo (ponto de vista macroscópico), se difundem das regiões de maior concentração para as de menor concentração. . . . .	8
1.3	Gráfico ilustrativo do deslocamento quadrático médio em relação ao tempo para os três regimes difusivos: superdifusão, difusão normal e subdifusão. . . . .	11
1.4	Gráficos da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida. A isoterma linear revela uma dependência linear entre estas duas quantidades. Já a isoterma desfavorável indica que a massa de adsorvente no sólido é baixa mesmo que a concentração de adsorvente seja alta. Por fim, as isotermas favorável e extremamente favorável indicam que a massa de adsorvente nas superfícies é alta, mesmo que a concentração da substância no líquido seja baixa [2]. . . . .	12
1.5	O processo de derivação da isoterma de Langmuir pode ser interpretado como uma reação química, onde a densidade das partículas no <i>bulk</i> e os sítios de adsorção na superfície podem formar complexos de adsorção, também na superfície. . . . .	13
2.1	Esquema ilustrativo do modelo proposto. O sistema é limitado por duas superfícies, tendo espessura total $d$ . Além disso, as partículas se difundindo através do meio até as superfícies são representadas pelas esferas em verde. . . . .	16
2.2	Gráfico ilustrativo da solução da Eq. (2.23), para $\tau_d = 4\tau = 40\tau_\kappa$ . O eixo $f(X)$ representa o lado esquerdo e direito de Eq. (2.23), sendo $F1$ o lado esquerdo e $F2$ o lado direito, conforme exhibe a legenda inserida no gráfico. . . . .	22
2.3	Densidade superficial de partículas <i>vs.</i> $t^*$ , ambos em sua forma adimensional, com $t^* = 4t/\tau_d$ . Três curvas são apresentadas, com a curva sólida para os valores $\tau_d = 4\tau = 40\tau_\kappa$ , a curva tracejada para $\tau_d = 4\tau = 4\tau_\kappa$ e a curva pontilhada para $\tau_d = 20\tau = 4\tau_\kappa$ . . . . .	24
2.4	Densidade volumétrica de partículas <i>vs.</i> $Z$ para seis tempos $t^* = 4t/\tau_d$ diferentes. Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 4$ e $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ . . . . .	25
2.5	Gráfico ilustrativo da solução da Eq. (2.37), para $\tau_d = 4\tau, \tau_\kappa = 0.1\tau$ e $\tau_a = 1.5\tau$ . O eixo $f(X)$ representa o lado esquerdo e direito de Eq. (2.37), sendo $F1$ o lado esquerdo e $F2$ o lado direito, conforme exhibe a legenda inserida no gráfico. . . . .	27

2.6	Densidade superficial de partículas <i>vs.</i> $t^*$ , ambos em sua forma adimensional, com $t^* = 4t/\tau_d$ . Três curvas são apresentadas, com a curva sólida para os valores $\tau_d = 4\tau = 40\tau_\kappa$ , a curva tracejada para $\tau_d = 4\tau = 4\tau_\kappa$ e a curva pontilhada para $\tau_d = 20\tau = 4\tau_\kappa$ . . . . .	30
2.7	Densidade volumétrica de partículas <i>vs.</i> $Z$ para sete tempos $t^* = 4t/\tau_d$ diferentes. Os tempos característicos são $\tau_d = 4\tau = 4$ , $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ e $\tau_a/\tau = 1.5$ . . . . .	30
3.1	Exemplo de um domínio discreto. Cada ponto do vetor $x_i$ , com $i = 0, \dots, N$ , receberá um valor $e$ , conseqüentemente, um $y_i$ correspondente. Totalizando um domínio discreto com $N + 1$ pontos e $N$ espaçamentos $\Delta x$ . . . . .	33
3.2	Esquema ilustrativo do modelo proposto. O sistema é limitado por duas superfícies, tendo espessura total $d$ . Entre as duas superfícies, as intensidades do coeficiente de difusão periódico são representadas em vermelho e ao longo da direção $z$ , sendo possível notar uma volta de período $\pi$ , entre ambas as linhas tracejadas. Além disso, as partículas se difundindo através do meio até as superfícies são representadas pelos círculos em verde. . . . .	38
3.3	Deslocamento quadrático médio $f(t)$ <i>vs.</i> $t$ para $\bar{k} = 4\pi$ e $\alpha = 0.2$ (curva em vermelho) e para $\bar{k} = 0\pi$ e $\alpha = 0.0$ (curva em preto). Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 1.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ e $\tau_a/\tau = 10.0$ . As retas verticais em vermelho e preto indicam o ponto de parada para o critério utilizado no cálculo do regime difusivo para as respectivas curvas. . . . .	46
4.1	Densidade volumétrica <i>vs.</i> $Z$ para múltiplos valores de $t^*$ e densidade superficial <i>vs.</i> $t^*$ , respectivamente. Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ . A frequência espacial e amplitude de modulação são $\bar{k} = 4\pi$ e $\alpha = 0.2$ , respectivamente. . . . .	49
4.2	Densidade volumétrica para múltiplos valores de $t^*$ e densidade superficial <i>vs.</i> $t^*$ , respectivamente. Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 4.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ e $\tau_a/\tau = 1.5$ . A frequência espacial e amplitude de modulação são $\bar{k} = 4\pi$ , $\alpha = 0.2$ , respectivamente. . . . .	50
4.3	Densidade volumétrica <i>vs.</i> $Z$ em $t^* = 0.1$ para valores pares de $\bar{k}$ , com $\bar{k} = 4\pi, 8\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude $\alpha = 0.4$ . . . . .	52
4.4	Coeficiente de difusão $D(Z)/D$ <i>vs.</i> $Z$ para as frequências $\bar{k} = 4\pi$ e $\bar{k} = 8\pi$ e amplitude $\alpha = 0.4$ . À esquerda, temos todo o intervalo considerado em $Z$ e, à direita, o intervalo nas proximidades do ponto central. . . . .	53
4.5	Densidade superficial <i>vs.</i> $t^*$ para $\bar{k} = 4\pi, 8\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude $\alpha = 0.4$ . . . . .	53
4.6	Densidade volumétrica <i>vs.</i> $Z$ em $t^* = 0.1$ para valores pares e ímpares de $\bar{k}$ . No primeiro gráfico, $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . No segundo gráfico, $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos para ambos os gráficos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude $\alpha = 0.6$ . . . . .	54
4.7	Coeficiente de difusão $D(Z)/D$ <i>vs.</i> $Z$ para as frequências $\bar{k} = 4\pi$ e $\bar{k} = 5\pi$ e amplitude $\alpha = 0.4$ . À esquerda, temos todo o intervalo considerado em $Z$ e, à direita, o intervalo nas proximidades do ponto central. . . . .	55

4.8	Densidade volumétrica <i>vs.</i> $Z$ , em $t^* = 0.1$ , considerando um intervalo próximo a extremidade $Z = +1.0$ . No gráfico à esquerda, temos $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . No gráfico à direita, temos $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos para ambos os gráficos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude $\alpha = 0.6$ . . . . .	55
4.9	Coefficiente de difusão $D(Z)/D$ <i>vs.</i> $Z$ para $\bar{k} = 1\pi$ e $\alpha = 0.2, 0.4$ e $0.6$ . O caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ , também é exibido. . . . .	56
4.10	Densidade superficial <i>vs.</i> $t^*$ para valores pares e ímpares de $\bar{k}$ . No gráfico à esquerda, temos $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . No gráfico à direita, temos $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos para ambos os gráficos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude $\alpha = 0.6$ . . . . .	57
4.11	Densidade volumétrica <i>vs.</i> $Z$ em $t^* = 0.1$ e densidade superficial <i>vs.</i> $t^*$ , respectivamente, considerando valores pares para a amplitude, em que $\alpha = 0.2, 0.4$ e $0.6$ . Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial $\bar{k} = 4\pi$ . . . . .	58
4.12	Densidade volumétrica <i>vs.</i> $Z$ em $t^* = 0.1$ , considerando valores pares para a amplitude, em que $\alpha = 0.2, 0.4$ e $0.6$ . Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial $\bar{k} = 1\pi$ . O caso sem modulação também é exibido, em que $\bar{k} = 0\pi$ e $\alpha = 0.0$ . . . . .	59
4.13	Densidade volumétrica <i>vs.</i> $Z$ em $t^* = 0.1$ , para diferentes intervalos no eixo $Z$ e considerando valores positivos para a amplitude, em que $\alpha = 0.2, 0.4$ e $0.6$ . Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial $\bar{k} = 1\pi$ . O caso sem modulação também é exibido, em que $\bar{k} = 0\pi$ e $\alpha = 0.0$ . . . . .	60
4.14	Densidade superficial <i>vs.</i> $t^*$ para valores positivos de amplitude, em que $\alpha = 0.2, 0.4$ e $0.6$ . Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial $\bar{k} = 1\pi$ . O caso sem modulação também é exibido, em que $\bar{k} = 0\pi$ e $\alpha = 0.0$ . . . . .	61
4.15	Densidade superficial <i>vs.</i> $t^*$ para $\bar{k} = 0\pi$ e $\bar{k} = 1\pi$ , considerando $\tau_a/\tau = 1.0$ e $\tau_\kappa/\tau = 4.0$ para o gráfico à esquerda e $\tau_a/\tau = 1.0$ e $\tau_\kappa/\tau = 10.0$ para o gráfico à direita. Os tempos característicos restantes são $\tau_d/\tau = 4.0$ e $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ , para o gráfico à esquerda, e $\tau_d/\tau = 10.0$ e $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ , para o gráfico à direita. A amplitude é $\alpha = 0.6$ para ambos os gráficos. . . . .	61
4.16	Deslocamento quadrático médio <i>vs.</i> $t^*$ para $\tau_d/\tau = 4.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ , $\tau_a/\tau = 1.5$ e $\alpha = 0.6$ . Três valores de $\bar{k}$ são considerados, $\bar{k} = 0\pi, 1\pi$ e $8\pi$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais $t^* \sim 0$ . . . . .	63
4.17	Deslocamento quadrático médio <i>vs.</i> $t^*$ para $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ , $\tau_a/\tau = 1.0$ e $\alpha = 0.6$ . Três valores de $\bar{k}$ são considerados, $\bar{k} = 0\pi, 1\pi$ e $8\pi$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais $t^* \sim 0$ . . . . .	64
4.18	Coefficiente de difusão $D(Z)/D$ <i>vs.</i> $Z$ para $\bar{k} = 1\pi$ e $\bar{k} = 8\pi$ , com $\alpha = 0.6$ . . . . .	64
4.19	Expoente $b$ <i>vs.</i> $\alpha$ , em que $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ . Quatro valores de $\bar{k}$ são considerados, $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . . . . .	66
4.20	Expoente $b$ <i>vs.</i> $\alpha$ , em que $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ . $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . . . . .	67

4.21	Deslocamento quadrático médio <i>vs.</i> $t^*$ , em que $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_k/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ . São considerados dois valores de frequência, $\bar{k} = 1\pi$ e $\bar{k} = 2\pi$ , em conjunto com dois valores de amplitude, $\alpha = -0.6$ e $\alpha = 0.6$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais $t^* \sim 0$ . . . . .	67
4.22	Deslocamento quadrático médio <i>vs.</i> $t^*$ , em que $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_k/\tau = 1.0$ e $\tau_a/\tau = 1.0$ . São considerados dois valores de frequência, $\bar{k} = 1\pi$ e $\bar{k} = 8\pi$ , em conjunto com dois valores de amplitude, $\alpha = -0.6$ e $\alpha = 0.6$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais $t^* \sim 0$ . . . . .	68
4.23	Expoente $b$ <i>vs.</i> $\alpha$ , considerando valores negativos e positivos para a amplitude. Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_k/\tau = 1.0$ , $\tau_a/\tau = 1.0$ . Quatro valores para $\bar{k}$ são considerados, em que $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . . . . .	69
4.24	Expoente $b$ <i>vs.</i> $\alpha$ , considerando valores negativos e positivos para a amplitude. Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_k/\tau = 1.0$ , $\tau_a/\tau = 1.0$ . Quatro valores para $\bar{k}$ são considerados, em que $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$ e o caso sem modulação, $\bar{k} = 0\pi$ . . . . .	69
4.25	Coefficiente de difusão $D(Z)/D$ <i>vs.</i> $Z$ para dois conjuntos de frequência e amplitude. À esquerda, temos $\bar{k} = 1\pi$ para $\alpha = -0.6, -0.1, 0.1$ e $0.6$ . À direita, temos $\bar{k} = 8\pi$ para $\alpha = -0.6, -0.1, 0.1$ e $0.6$ . . . . .	70
4.26	Coefficiente de difusão $D(Z)/D$ <i>vs.</i> $Z$ para quatro conjuntos de frequência e amplitude. À esquerda, temos $\bar{k} = 2\pi$ , $\alpha = 0.6$ e $\bar{k} = 3\pi$ , $\alpha = 0.6$ . À direita, temos $\bar{k} = 2\pi$ , $\alpha = -0.6$ e $\bar{k} = 3\pi$ , $\alpha = -0.6$ . . . . .	71
4.27	Coefficiente de difusão $D(Z)$ <i>vs.</i> $Z$ para quatro conjuntos de frequência e amplitude. À esquerda, temos $\bar{k} = 4\pi$ , $\alpha = 0.6$ e $\bar{k} = 5\pi$ , $\alpha = 0.6$ . À direita, temos $\bar{k} = 4\pi$ , $\alpha = -0.6$ e $\bar{k} = 5\pi$ , $\alpha = -0.6$ . . . . .	71
4.28	Expoente $b$ <i>vs.</i> $\bar{k}/\pi$ . Os tempos característicos são $\tau_d/\tau = 10.0$ , $\tau_k/\tau = 1.0$ , $\tau_a/\tau = 1.0$ . Cinco valores de $\alpha$ são considerados, sendo $\alpha = -0.6, -0.1, 0.1, 0.6$ e o caso sem modulação, $\alpha = 0.0$ . . . . .	73

# Introdução

Processos difusivos estão presentes em diversos sistemas físicos de interesse, como difusão de íons e moléculas em membranas celulares [3], difusão de íons em meios porosos [4], transporte iônico anisotrópico [5] e difusão em interface [6]. O processo de difusão fornece informações sobre o material se difundindo e, também, sobre o meio onde ocorre a difusão. Por esse motivo, este processo tem sido usado para caracterizar morfologia [7], aglomeração molecular [8], propriedades dielétricas [9], entre outros.

O estudo teórico deste fenômeno envolve a resolução da equação da difusão específica para o problema em questão. No caso de uma difusão de partículas neutras diluídas em um líquido isotrópico, uma abordagem contínua provinda da lei de Fick em conjunto com a equação da continuidade pode ser utilizada. A combinação destas duas equações geram a equação da difusão normal, com um coeficiente difusivo constante [10, 11]. Por outro lado, algumas modificações podem ser implementadas na equação da difusão a fim de englobar outros sistemas que não necessariamente apresentam uma difusão normal, como no caso dos sistemas que apresentam difusão anômala [12, 13]. Uma abordagem para este segundo tipo pode ser realizada através de generalizações da equação da difusão ordinária, como implementando uma dependência temporal ou espacial nos coeficientes da equação, pela introdução de não-linearidades ou a combinação destes fatores [14].

Quando temos um processo difusivo que ocorre em materiais que se organizam em camadas, por exemplo, o coeficiente de difusão pode ser modificado de modo a tornar-se uma função que depende do espaço, isto é, um coeficiente que irá variar periodicamente no espaço e nas direções de interesse. Esta situação pode ser uma boa abordagem teórica para sistemas compostos por cristais líquidos, como na autodifusão em fases líquido-cristalinas nemáticas e esmélicas [15], difusão em filmes esmélicos [16, 17] e difusão de vírus e partículas ativas através das camadas esmélicas [18, 19]. Há também a difusão em sistemas líquido-cristalinos denominados nemáticos quirais [20], que apresentam uma organização na forma helicoidal, cujo arranjo molecular se repete a cada comprimento medido paralelo a hélice, chamado passo. Neste último caso, a difusão regulada pela luz pode ser usada, por exemplo, para controlar o passo da hélice [21], controlar a difusão molecular [22], entre outras aplicações ópticas e fotônicas [23, 24]. Além disso, a difusão de dopantes quirais tem sido estudada em conjunto com transporte e aplicações tecnológicas [25], para diferenciar quiralidade [26] e para detecção óptica de vapor orgânico [27].

Frequentemente estudados como sistemas confinados, o fenômeno da difusão, então, pode ser investigado em conexão com fenômenos de superfície. Quando o sistema é confinado, isto é, composto por superfícies que o limitam, alguns fenômenos podem estar presentes, como é o caso da adsorção, em que ocorre uma adesão das partículas na superfície sólida [1]. Quando a matéria se difunde e alcança as paredes, alguns efeitos de superfície podem ocorrer, como quando temos a presença de impurezas iônicas em amostras de cristal líquido, sendo adsorvidas pelas paredes e gerando mudanças na orientação molecular superficial [28, 29]. Há também a adsorção de corantes, inseridos na amostra

com o objetivo de melhorar as propriedades óticas do cristal líquido [1, 30] e, consequentemente, do *display*.

Numa abordagem teórica, a investigação do comportamento das partículas na superfície pode ocorrer pela consideração de uma equação de balanço, como é o caso da equação provinda da isoterma de Langmuir, uma equação de velocidades que indicará a forma como a superfície efetivamente adsorverá as partículas [1, 2, 31]. Esta equação leva em conta o tipo de adsorção presente nas superfícies, ou seja, se há adsorção química, adsorção física ou se ambas estão presentes. Uma aproximação que está mais de acordo com os dados experimentais considera uma equação cinética que leva em conta ambos os processos de adsorção [32, 33]. Desta forma, é definido que na interface líquido-sólido as partículas podem aderir quimicamente - realizando uma ligação química com a superfície - ou fisicamente - ligando-se à superfície por forças do tipo Van der Waals, não perdendo sua natureza química e podendo retornar ao volume - e, neste segundo caso, é necessário considerar um tipo de efeito memória no movimento das partículas próximas à superfície. Este efeito memória caracteriza os repetitivos processos de adsorção-dessorção que a partícula pode sofrer, até que o estado de equilíbrio seja alcançado [34].

Além das curvas para a densidade de partículas volumétrica e superficial para interpretar o comportamento gerado por este sistema, decorrentes da resolução da equação da difusão e da equação cinética nas superfícies, uma medida dinâmica que traz informações sobre como o espalhamento das partículas ocorre é o deslocamento quadrático médio, ou variância. Na descrição do comportamento anômalo, o crescimento da variância pode ser do tipo lei de potência, onde podemos tirar informações sobre como as partículas se espalham no volume. A classificação do tipo de difusão irá depender do comportamento da curva do deslocamento quadrático médio em relação ao tempo. Para uma dependência linear com o tempo, a difusão é considerada normal. Por outro lado, se o comportamento da curva não é linear, o regime ou é considerado subdifusivo e mais lento que o normal, como regimes que ocorrem em sistemas confinados [35], ou considerado superdifusivo, com a difusão sendo mais rápida que a normal, característica de sistemas onde ocorrem processos de transporte celular ativo [36].

Logo, uma difusão que ocorre através de um meio modulado, como no caso dos cristais líquidos esméticos, colestéricos, nemáticos *twist-bend* e sistemas lamelares em geral, pode ser estudada teoricamente através da imposição de um coeficiente difusivo periódico no espaço, como tem sido realizada em estudos envolvendo a dinâmica de uma partícula que se difunde em uma via bidimensional [37]. Esta periodicidade é representada por uma função que descreve uma oscilação repetitiva, em conjunto com uma amplitude e um número de onda que podem variar no espaço. Desta maneira, a influência da modulação, pela alteração destes parâmetros, pode ser melhor investigada. Em conjunto com esta equação modificada no volume, temos superfícies limitantes que alteram a dinâmica do sistema, como quando ocorre adsorção. Então, é necessário considerar outra equação a ser resolvida nas superfícies. Estes dois conjuntos de equações podem ser resolvidos por meio de métodos numéricos e nos retornam o comportamento da densidade de partículas ao longo do volume, em um certo tempo, e da densidade superficial de partículas ao longo do tempo.

Para que o espalhamento inicial destas partículas seja estudado, é possível considerar uma adição pontual de partículas em uma posição específica do volume, como no centro da amostra. Isto nos permite entender como as partículas irão se difundir, nestes momentos iniciais, através do meio modulado e como será o comportamento do espalhamento quando temos difusão em conjunto com adsorção. Isto é estudado pela análise do deslocamento

quadrático médio em função do tempo, neste intervalo de tempo inicial de espalhamento, nos retornando o tipo de regime difusivo. Estes regimes difusivos podem ser diferentes de acordo com o conjunto de parâmetros escolhido e, assim, é possível inferir sobre como a imposição de um meio modulado afeta o espalhamento inicial das partículas.

Apesar de todos os estudos envolvendo estruturas em camadas ou moduladas, a difusão em conjunto com o processo de adsorção-dessorção ainda não foi extensivamente pesquisada. A maioria dos estudos envolvendo a alteração do coeficiente de difusão periodicamente parecem ser realizados em sistemas que não são limitados [38–40]. É importante enfatizar que, na maioria dos dispositivos possíveis, os cristais líquidos podem ser usados e em conjunto com substratos que os limitam, o que muitas vezes resulta na adsorção das substâncias que sofrem difusão [31] e, com isso, uma mudança relevante em seu comportamento difusivo [41].

Com base nessas considerações, este trabalho tem como objetivos modelar fenômenos de difusão, adsorção e dessorção em sistemas confinados e preenchidos por um líquido modulado de modo a simular as periodicidades naturais que ocorrem em alguns tipos de cristais líquidos, como os esméticos e colestéricos e, também, possibilitar a extensão do modelo para meios lamelares em geral. Além disso, pretende-se investigar como o espalhamento inicial das partículas ocorre em um meio confinado que varia periodicamente, limitado por superfícies adsorventes. A análise de como a modulação afeta a difusão em conjunto com adsorção-dessorção é realizada por meio do estudo das curvas de distribuição e adsorção e a análise de como a modulação afeta o espalhamento inicial das partículas é feita investigando os regimes difusivos resultantes ao alterarmos os parâmetros que controlam a modulação.

Com isto, este trabalho está organizado da seguinte forma: o [Capítulo 1](#) é destinado ao aporte teórico, base de todo o restante do trabalho. Para isto, é apresentado o fenômeno da adsorção-dessorção, abrangendo a adsorção química e adsorção física. Também, são apresentados os conceitos da dinâmica que serão utilizados nos capítulos posteriores, abrangendo a conservação e continuidade de um sistema físico, o fenômeno da difusão e a ligação com os regimes difusivos, a equação cinética que irá reger a dinâmica nas superfícies e a descrição do efeito memória, levado em conta na equação cinética superficial. Em seguida, um modelo para o caso de uma difusão de partículas neutras, através de um líquido isotrópico e em um meio limitado por duas superfícies é apresentado no [Capítulo 2](#), considerando, primeiramente, um meio não modulado. As soluções analíticas deste modelo, levando em conta dois tipos de expressão para caracterizar adsorção química e física, respectivamente, são exibidas. No [Capítulo 3](#), é apresentado o modelo proposto, agora para uma difusão de partículas neutras em um líquido isotrópico, mas modulado espacialmente através de um coeficiente de difusão periódico no espaço. Para a análise dos resultados, é apresentada a formulação numérica em que se baseou a resolução das equações provenientes deste novo modelo. A descrição numérica também abrangeu o cálculo necessário para analisar a dependência do deslocamento quadrático médio com o tempo e, conseqüentemente, os regimes difusivos resultantes. No último capítulo, [Capítulo 4](#), é apresentada a análise dos resultados oriundos do modelo proposto no [Capítulo 3](#) e a interpretação destes resultados de acordo com a variação dos parâmetros físicos do sistema. Também, o deslocamento quadrático médio é estudado, a fim de determinar os regimes difusivos presentes no sistema. Por fim, na última parte apresentamos a conclusão e considerações finais.

# Capítulo 1

## Formulação Teórica

A primeira parte deste capítulo irá descrever o fenômeno de superfície estudado ao longo de todo este trabalho: a adsorção. Uma análise dos tipos de adsorção, forças envolvidas nos processos e a definição do sistema que será estudado é realizada. A segunda parte apresenta a descrição do fenômeno de transporte que ocorrerá simultaneamente ao processo anterior: a difusão. Para isto, a equação que rege a difusão é exibida, bem como os possíveis regimes difusivos presentes neste fenômeno. Ademais, levando em conta um processo difusivo em que a adsorção está presente, o estudo da cinética das superfícies é realizado por meio da isoterma de adsorção e da equação cinética que as superfícies irão obedecer. Por fim, uma generalização da equação cinética das superfícies é feita, levando em conta um possível efeito memória no processo de adsorção.

### 1.1 Fenômeno da Adsorção-dessorção

A observação e descrição de sistemas compostos por fluidos em contato com interfaces que são capazes de adsorver a(s) substância(s) presente(s) no fluido são de grande importância, devido ao grau de aplicações que estes permitem, como a remoção de poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos e processos de separação e purificação [42–46].

Em cristais líquidos, mais precisamente quando estiverem em meios limitantes, o entendimento das propriedades e fenômenos de superfícies, como ancoramento, energias de superfície ou processos de adsorção-dessorção permite uma otimização do sistema e suas aplicações, uma vez que a orientação molecular, desde as superfícies até o *bulk*, pode alterar-se devido à adsorção de certas substâncias presentes no sistema. Destaca-se a investigação do fenômeno da adsorção de partículas neutras, como no caso de corantes em meios líquido-cristalinos. Neste sistema, as partículas de corante podem ser responsáveis por uma mudança do eixo-fácil na superfície da amostra por efeito de uma mudança do torque ótico quando todo o sistema recebe luz. Como consequência, a energia de ancoramento é modificada e ocorre uma alteração na orientação do cristal líquido, desde as superfícies até o *bulk* [33]. Como exemplos, temos o caso de sistemas formados por corantes azobenzeno. Nesta situação, a amostra, que inicialmente é formada por moléculas com isomerização do tipo *trans*, sofre uma alteração após a incidência de luz, favorecendo a mudança para isomerização do tipo *cis* e, conseqüentemente, a mudança no alinhamento superficial, de homeotrópico para planar [1]. Outro sistema importante é a adsorção seletiva de íons, que ocorre quando a amostra contém impurezas iônicas. Este tipo de adsorção é responsável pela criação de um campo elétrico, com gradiente intenso nas vizinhanças da superfície e que é responsável pela mudança da orientação molecular [29].

A **adsorção**, de modo geral, é definida pela adesão<sup>1</sup> de partículas presentes em um fluido nos sítios de adsorção de uma superfície sólida, denominados adsorvato e adsorvente, respectivamente. Este fenômeno está relacionado com a interação das forças interatômicas entre as partículas do fluido e as partículas da superfície [1]. Na figura abaixo, uma ilustração deste fenômeno é mostrada:

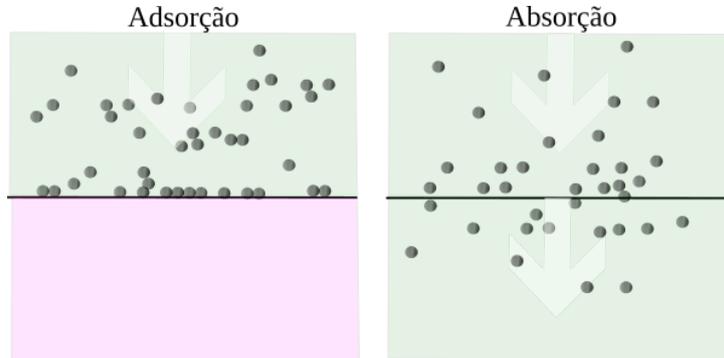


Figura 1.1: Representação ilustrativa da adsorção, fenômeno onde as partículas aderem apenas na superfície do sólido, em contraposição com a absorção, onde as partículas podem se encaminhar para o interior do sólido, penetrando em seu volume [1].

O processo pode ser discutido por meio da análise da energia envolvida na colisão da partícula com a superfície, uma vez que é necessário que a partícula perca energia para que seja adsorvida, sendo esta energia dissipada em outro tipo. Quatro espécies de colisão, que as partículas que irão atingir a superfície podem sofrer, são listadas aqui [33]:

- A partícula colide com a superfície e não perde energia translacional, isto é, ocorre uma colisão elástica e a energia cinética não é transformada em outro tipo, mas a partícula ainda pode voltar a colidir com a superfície diversas vezes;
- A partícula atinge a superfície e permanece em um estado fracamente ligado à ela. Porém, a agitação térmica dos átomos presentes na superfície causam a dessorção dessa partícula, ou seja, ela volta para o volume, podendo também retornar à superfície;
- A partícula colide com a superfície e tem suficiente perda de energia para permanecer nela durante um certo intervalo de tempo, sendo dessorvida após este intervalo e também podendo ser adsorvida novamente.
- A partícula atinge a superfície e permanece quimicamente ligada à ela, sem voltar ao volume.

Neste trabalho, o interesse é voltado para o fenômeno de adsorção presente na interface contendo um líquido isotrópico e superfícies limitantes na fase sólida. As propriedades desta interface serão afetadas por fatores químicos ou físicos, pela ocorrência deste fenômeno em consequência das restrições impostas pelas superfícies. O trabalho agora irá centrar-se em entender a natureza das forças envolvidas e responsáveis pela adsorção, isto é, as forças interatômicas presentes no processo, além da definição das energias envolvidas e as disparidades que caracterizam qual o tipo de adsorção: adsorção física ou adsorção química.

<sup>1</sup>Aqui o termo adesão é usado no sentido do ato ou efeito de aderir. Neste caso, tendo como causa as forças químicas ou físicas entre superfícies de corpos distintos.

### 1.1.1 Adsorção Física

No processo de adsorção física (fisissorção), as forças envolvidas entre as moléculas presentes no meio e a superfície são do tipo Van der Waals, como a força entre dois dipolos instantaneamente induzidos. A substância que sofre difusão irá se aproximar da superfície e encontrar um poço de potencial. Como exemplo, se encontrar uma molécula na superfície, devido aos deslocamentos das nuvens eletrônicas dos átomos, uma força intermolecular de atração irá surgir. A força é caracterizada como fraca e ocorre apenas quando as moléculas estão muito próximas umas das outras, podendo ocorrer em toda a superfície do adsorvente, sendo não localizada. Com isso, a natureza química dos compostos presentes no processo é mantida [2, 47].

Desta forma, a energia de adsorção pode ser relacionada com a energia envolvida no processo de fisissorção, pois adsorção exige que a molécula perca uma certa quantidade de energia durante a colisão com a superfície para que consiga manter-se ligada à ela. Neste tipo de adsorção, se a molécula ainda tiver energia suficiente para romper a ligação com a superfície, poderá retornar ao meio, ou seja, ser dessorvida e o processo pode ser então reversível.

Os processos descritos, assim como as três primeiras colisões exemplificadas acima poderão carregar um efeito memória, em que o estado atual da molécula é influenciado pelo seu estado passado, caracterizando um processo não-markoviano. Isto porquê o movimento de ser adsorvida e dessorvida envolve perda de energia que, por sua vez, tem influência no estado futuro da molécula, já que o tanto de energia que ela tem no estado atual definirá se será adsorvida novamente ou não, num estado futuro. Nestes casos, este efeito tem que ser levado em conta nas equações que irão reger o sistema físico [1, 34].

### 1.1.2 Adsorção Química

Uma substância é considerada quimicamente adsorvida (quimissorção) quando a energia de adsorção é maior do que a requerida para o processo de adsorção física<sup>2</sup> [32]. Para que a molécula seja quimicamente adsorvida, é necessário que, ao aderir-se com a superfície, ocorra uma ligação química entre o adsorvente e o adsorvato, na qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química que só ocorre nos sítios ativos da superfície, sendo assim localizada. As moléculas adsorvidas quimicamente serão dispostas de forma que o maior número de átomos da superfície esteja em contato com a molécula. Sob estas definições, o processo se restringe a formação de uma monocamada. O resultado desta interação química com a superfície forma um outro tipo de composto ou complexo de adsorção. Na maioria dos casos, a molécula não conseguirá sofrer dessorção [2].

Os processos de adsorção química ou física são difíceis de ser distinguidos, pois ambos não são completamente independentes e muitas vezes podem ser descritos em termos dos princípios de adsorção física [31]. Além disso, é possível interpretar que uma molécula é primeiro adsorvida fisicamente e, após um período de tempo, este estado é convertido para uma adsorção química. Isto porquê mesmo que a molécula seja quimicamente adsorvida, ela precisa ser atraída para a superfície. Então, uma vez que a molécula chega à superfície e cai num poço de potencial (adsorção física), é possível que essa atração exista devido a uma irregularidade na superfície ou porquê existe uma outra molécula que queira fazer

---

<sup>2</sup>Tipicamente, a energia para a fisissorção é menos de 10 kcal/mol. Já para a quimissorção, a energia é acima de 20 kcal/mol [2].

uma ligação química. Portanto, a molécula, mesmo que seja adsorvida quimicamente, antes é adsorvida fisicamente, uma vez que o processo de ir ao encontro da superfície é de natureza física. Em seguida, pode ocorrer uma adsorção física pura, onde a molécula fica presa a um poço de potencial ou pode ocorrer uma ligação química, ocorrendo então uma quimissorção.

Com isso, a escala de tempo em que ambos os processos ocorrem é o que principalmente irá distinguir o que está ocorrendo nas superfícies [32].

## 1.2 Conceitos da Dinâmica

### 1.2.1 Conservação e Continuidade

Um sistema onde não há perda e nem ganho em relação ao número de partículas, por exemplo, deverá obedecer a uma equação da continuidade. Meios contínuos irão seguir uma regra fixa, sendo que o estado do sistema dinâmico irá evoluir ao longo do espaço continuamente [48]. Sob estas considerações, definindo  $\rho(\vec{r}, t)$  como a densidade de partículas em torno do ponto  $r$ , num tempo  $t$ , contido em um volume  $\tau$  e delimitado por uma superfície fechada de área  $S$ , temos que

$$N = \int_{\tau} \rho(\vec{r}, t) d\tau,$$

definido como o total do número de partículas contido neste volume e neste instante de tempo. A variação no tempo desta quantidade é dada por

$$\frac{dN}{dt} = \int_{\tau} \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} d\tau. \quad (1.1)$$

Como o sistema é conservativo em relação ao total do número de partículas, a variação temporal das partículas no meio se dará pela variação de seu fluxo, definido mediante uma corrente de fluxo. Em outras palavras, dado um eixo cartesiano  $xyz$ , o fluxo de partículas na direção de  $z$ , por exemplo, que atravessa a área delimitada por  $xy$ , num intervalo de tempo, pode ser expresso como  $\vec{j} = \rho \vec{v}$ , em que  $\vec{v}$  é a velocidade das partículas e é denominado densidade de corrente [49]. Com isso, pode-se definir a corrente de fluxo como

$$J = \oint_S (\rho \vec{v} \cdot \vec{n}) dS,$$

em que  $\vec{n}$  é normal à superfície  $S$ . Usando o teorema do divergente [50], tem-se

$$J = \oint_S (\vec{j} \cdot \vec{n}) dS = \int_{\tau} (\nabla \cdot \vec{j}) d\tau. \quad (1.2)$$

Igualando o lado direito da Eq. (1.2) com a Eq. (1.1) e considerando que o volume é não-nulo e arbitrário, a variação do número total de partículas no tempo será

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \int_{\tau} \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} d\tau = \int_{\tau} (\nabla \cdot \vec{j}) d\tau \\ \int_{\tau} \left[ \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} - (\nabla \cdot \vec{j}) \right] d\tau &= 0 \\ \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{j} &= 0. \end{aligned} \quad (1.3)$$

A Eq. (1.3) é chamada **equação da continuidade** e reflete a conservação, no caso deste trabalho, do número de partículas do sistema, sendo usada na próxima seção para definir a equação da difusão.

## 1.2.2 Fenômeno da Difusão

Fenômenos de transporte são caracterizados pela análise da transferência de matéria, energia ou momento em diferentes regiões de um sistema termodinâmico. Assim como a condução térmica está associada ao transporte de energia e a viscosidade está associada ao transporte de momento, a difusão associa-se ao transporte de matéria, ou seja, de partículas, por exemplo. A difusão ocorre quando a densidade de partículas é desigual em diferentes regiões de um sistema macroscópico, de modo que acontece uma mudança na concentração da substância ao longo de uma distância, o que denominamos de gradiente de concentração. Como consequência, sucederá um fluxo do material, com o objetivo de homogeneizar esta distribuição. Um exemplo qualitativo deste movimento difusivo é exibido na figura abaixo:

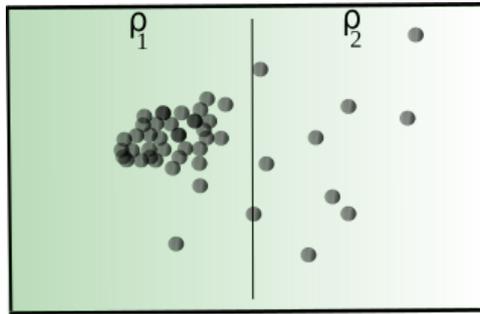


Figura 1.2: Esquema ilustrativo do processo de difusão em um meio apresentando duas concentrações:  $\rho_1$  e  $\rho_2$ . As partículas (ponto de vista microscópico) em um meio líquido, nas quais, devido à diferença de concentração, também representada pelo gradiente de cor ao fundo (ponto de vista macroscópico), se difundem das regiões de maior concentração para as de menor concentração.

Do ponto de vista termodinâmico, a difusão pode ser interpretada como um transporte de massa mediante um gradiente de potencial químico [51], isto é, considerando uma solução ideal [52], onde a concentração de uma substância pode variar ao longo do eixo  $z$ , por exemplo, mantendo-se constante em relação ao plano  $xy$ , temos que o potencial químico - descrito em termos de uma variação na concentração  $C$  e considerando  $\Delta C = C - C_0 \ll C$  - pode ser descrito por uma relação linear, como segue

$$\mu = \mu_0 + \gamma \cdot \Delta C, \quad (1.4)$$

em que  $\mu_0$  é o potencial químico padrão do soluto e  $\gamma$  é o coeficiente de concentração, considerado diretamente proporcional à temperatura absoluta  $T$  e inversamente proporcional à concentração  $C$  da substância em questão, quando impomos uma condição de solução altamente diluída, isto é, com  $C \ll C^0 (= 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3})$ . Então, a expressão para o coeficiente de concentração torna-se

$$\gamma = \frac{RT}{C},$$

com  $R = 8.314 \text{ G} \cdot \text{K}^{-1}$  e  $C, C_0 \ll C^0$ . Relacionado-a com a expressão (1.4), temos

$$\mu = \mu_0 + \frac{RT}{C} \cdot \Delta C. \quad (1.5)$$

De acordo com a expressão (1.5), o potencial químico relaciona-se com a concentração, variando em relação à ela ao longo de  $z$ . Se esta concentração for diferente, em diferentes pontos ao longo do eixo  $z$ , ocorrerá uma transferência na quantidade da substância de uma concentração inicial  $C_0$  em um ponto  $z_0$  para uma concentração final  $C$  em um ponto  $z_f$ . Dessa forma, ocorre uma mudança da energia livre do sistema e que é descrita em termos de um gradiente de potencial químico, como segue

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = RT \ln \left( \frac{C}{C_0} \right),$$

em que  $\Delta\mu$  é a variação do potencial químico. Este gradiente resulta em um fluxo - também denominado de fluxo difusivo - da substância, ao longo do meio de uma região com alto potencial químico para uma região de menor valor.

A fim de entender como se dá a expressão para o fluxo difusivo, a Figura 3.2 representa um processo de difusão e, como a concentração de partículas é maior no meio  $\rho_1$ , o fluxo de partículas corre no sentido de  $\rho_1 \rightarrow \rho_2$ , associado a um vetor fluxo, denominado  $\vec{j}$ , e proporcional à diferença entre as duas densidades, isto é, a taxa de variação desta concentração ao longo do eixo cartesiano. Adicionando a constante de proporcionalidade e considerando o fluxo apenas na direção  $z$ , a equação torna-se

$$\vec{j} = -D \frac{d\rho}{dz}. \quad (1.6)$$

Generalizando para as três dimensões, temos

$$\vec{j} = -D \nabla \rho. \quad (1.7)$$

Sendo  $D$  um fator que permite a igualdade entre o fluxo e o gradiente de concentração e que depende das propriedades do meio, chamado **coeficiente de difusão**. O sinal negativo da equação indica que o sentido do fluxo é sempre oposto à variação da concentração, isto é, se a variação aumenta no sentido de  $\rho_1 \rightarrow \rho_2$ , o fluxo de partículas será no sentido contrário. Esta equação é chamada de **lei de Fick** [10].

Em contraponto com o movimento randômico microscópico, melhor abordado na próxima seção, o fenômeno do ponto de vista macroscópico segue leis bem definidas para sua dinâmica. É possível combinar a lei de Fick com a equação da continuidade, descrita anteriormente, pois o sistema deve ser contínuo em relação ao seu número de partículas. Desta forma, substituindo o vetor fluxo, como definido pela lei de Fick, na equação da continuidade, temos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \nabla^2 \rho(\vec{r}, t) = 0, \quad (1.8)$$

com  $\nabla \cdot (\nabla \rho) = \nabla^2 \rho$ . Nesta equação,  $\rho(\vec{r}, t)$  é a densidade de partículas que se difunde,  $t$  é o tempo,  $\vec{r}$  é a coordenada espacial e  $D$  o coeficiente de difusão. Esta é a **equação da difusão normal** e irá descrever as variações da densidade de partículas ao longo do processo difusivo [53, 54]. No que diz respeito à Eq. (1.8), algumas mudanças podem ser impostas, de acordo com o sistema físico a ser descrito. Por exemplo, quando consideramos partículas que se difundem apenas ao longo do eixo cartesiano  $z$ , numa amostra limitada por superfícies localizadas em  $\pm d/2$ , de espessura  $d$ . Além disso, considerando também uma dependência espacial no coeficiente de difusão, a Eq. (1.8) é reescrita como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D(z) \frac{\partial \rho}{\partial z} \right].$$

Ademais, também é possível levar em conta uma não-linearidade na equação, uma dependência temporal no coeficiente de difusão ou uma combinação de todas essas especificidades. Meios porosos ou processos descritos por distribuições não-gaussianas podem levar a estes tipos de equação de difusão [14].

### 1.2.3 Regimes Difusivos

Do ponto de vista estatístico, a difusão normal está associada ao movimento estocástico denominado **movimento browniano**. Neste caso, o movimento individual de uma partícula é caracterizado como browniano quando é aleatório, ou seja, como consequência dos choques entre todas as partículas presentes no fluido, fazendo com que elas percorram um certo caminho em uma certa direção e mudem este caminho a cada choque com outra partícula. Além disso, é importante ressaltar que este movimento é devido ao choque entre partículas presentes em um fluido que é composto por outro tipo de material. Um movimento browniano tem a propriedade de Markov, isto é, o estado futuro da partícula não é influenciado pelo seu estado precedente, mas apenas pelo estado atual [14].

Também é de extrema importância entender a dependência da difusão com o tempo, uma vez que, por exemplo, partículas que iniciam o processo de difusão em um líquido irão atingir um estado de equilíbrio após algum tempo de relaxação. Logo, esta dependência temporal irá caracterizar o tipo de difusão sucedida, denominado **regime difusivo** [55]. Então, investigar o tipo de regime difusivo do sistema é descrever o seu comportamento difusivo. A análise da dinâmica para o processo de difusão é feita de acordo com a dependência temporal do deslocamento quadrático médio, ou, de forma equivalente, da variância. O deslocamento quadrático médio é uma medida da capacidade de dispersão das partículas do sistema, e representa a média dos quadrados dos deslocamentos em relação a uma posição anterior de referência de cada partícula [56].

Em 1905, Albert Einstein modelou o deslocamento quadrático médio como uma função linear no tempo [57], de modo que

$$\langle (\vec{r} - \vec{r}_0)^2 \rangle = 2dD\Delta t,$$

em que  $d$  é a dimensão do sistema. Considerando um sistema em que as partículas se difundem apenas ao longo do eixo  $z$ , podemos expressar o deslocamento quadrático médio como

$$\langle (z - z_0)^2 \rangle = 2D\Delta t.$$

Sistemas com este comportamento, onde  $\langle (\Delta z)^2 \rangle \propto t$ , são sistemas cujo processo de dispersão sofre uma **difusão normal**, característica do movimento browniano e da natureza markoviana do processo estocástico.

Por outro lado, a **difusão anômala** não segue o padrão definido anteriormente. Neste caso, o deslocamento quadrático médio pode ser dado como uma lei de potência do tipo  $\langle (\Delta z)^2 \rangle \propto t^b$ . Para valores em que  $0 < b < 1$ , o processo é denominado **subdifusivo** e a difusão está ocorrendo mais lentamente em relação a uma difusão normal e tem comportamento não-linear com o tempo. Por outro lado, para  $b > 1$ , o processo é **superdifusivo**<sup>3</sup> e a difusão está ocorrendo de modo mais rápido e também de modo não-linear com o tempo. Desta forma, o deslocamento quadrático médio cresce como uma função do tempo mais rapidamente do que numa situação com uma difusão normal [14, 58]. Com isso, a análise da

---

<sup>3</sup>Também é possível caracterizar processos difusivos confinados (dinâmica em estado sólido) e balísticos (difusão com impulso unidirecional) [56].

variância no sistema em questão é uma maneira natural de classificar o processo difusivo. A Figura 1.8 ilustra a diferença dos três processos difusivos descritos anteriormente.

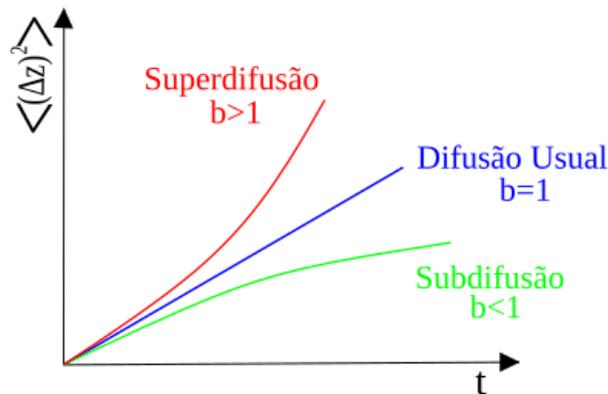


Figura 1.3: Gráfico ilustrativo do deslocamento quadrático médio em relação ao tempo para os três regimes difusivos: superdifusão, difusão normal e subdifusão.

#### 1.2.4 Cinética das Superfícies

Uma vez que o fenômeno da adsorção se faz presente nas interfaces gás-sólido ou líquido-sólido, a correta descrição do comportamento deste processo deve ser realizada por meio das **isotermas de adsorção**, curvas que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá a substância, fornecendo, por exemplo, uma estimativa de quantidade máxima que será adsorvida.

Levando em conta moléculas ou íons presentes em um fluido e capazes de sofrer adsorção, temos que esta substância irá se difundir para as superfícies sólidas, através deste meio líquido, até que a concentração do adsorvato no fluido permaneça constante. Neste caso, o sistema atinge o equilíbrio e a quantidade de substância adsorvida pelas superfícies é determinada. Experimentalmente, a construção de uma isoterma leva em consideração a massa do adsorvente adicionada em um certo volume onde várias concentrações iniciais são consideradas. Desta maneira, quando o equilíbrio é atingido, é possível construir um gráfico que indica a capacidade de adsorção por concentração do adsorvato, sendo todo o processo feito a uma temperatura fixa. Este gráfico relaciona a capacidade de adsorção do adsorvente *versus* a concentração do soluto em equilíbrio e este representará uma **isoterma de adsorção** [2]. A Figura 1.4 exhibe alguns exemplos de isotermas e de suas características.

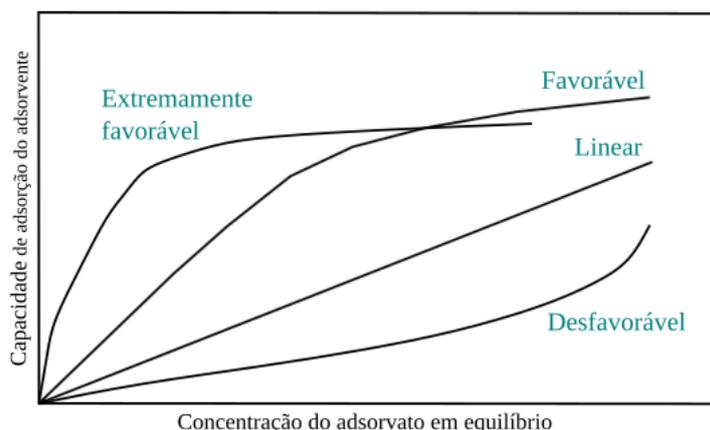


Figura 1.4: Gráficos da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida. A isoterma linear revela uma dependência linear entre estas duas quantidades. Já a isoterma desfavorável indica que a massa de adsorvente no sólido é baixa mesmo que a concentração de adsorvente seja alta. Por fim, as isotermas favorável e extremamente favorável indicam que a massa de adsorvente nas superfícies é alta, mesmo que a concentração da substância no líquido seja baixa [2].

Existem vários tipos equações de isotermas que caracterizam sistemas como descritos anteriormente, como as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich. A isoterma que será abordada de forma mais detalhada neste trabalho será a **isoterma de Langmuir**, provinda dos estudos de Irving Langmuir e que foi originalmente aplicada à adsorção de gases em uma superfície sólida. Esta isoterma prevê a capacidade máxima de adsorção do material e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais [2]. Em estudos sobre adsorção, a equação de Langmuir [59] tem sido a isoterma mais utilizada para descrever processos de adsorção em condições de equilíbrio [60]. Esta isoterma caracteriza a adsorção sobre uma superfície homogênea, ou seja, perfeitamente plana em uma escala microscópica. O uso desta isoterma irá obedecer algumas aproximações impostas pelo modelo, listadas a seguir [1]:

- À medida que as moléculas são adsorvidas nos sítios disponíveis, há uma distribuição uniforme, formando uma monocamada que recobre toda a superfície;
- Os sítios disponíveis para a adsorção são equivalentes e podem conter apenas uma molécula adsorvida;
- A superfície é energeticamente homogênea, ou seja, cada complexo de adsorção formado apresenta a mesma energia, não contendo interação entre as moléculas adsorvidas;
- Utiliza o conceito do equilíbrio de adsorção, que estabelece a igualdade das variações das taxas de adsorção e dessorção com o tempo.

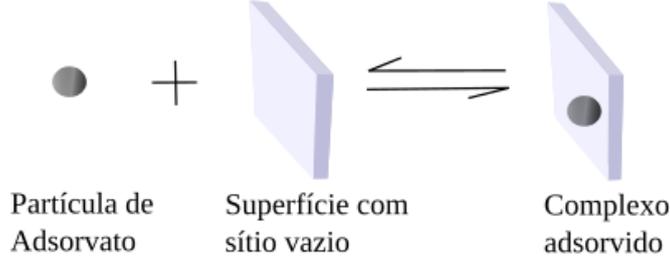


Figura 1.5: O processo de derivação da isoterma de Langmuir pode ser interpretado como uma reação química, onde a densidade das partículas no *bulk* e os sítios de adsorção na superfície podem formar complexos de adsorção, também na superfície.

Vale ressaltar que, neste trabalho, estamos considerando o processo de adsorção de uma substância que está diluída em um líquido isotrópico, o que se difere dos estudos que levaram à construção da isoterma de Langmuir, realizados pela adsorção de gases. Apesar desta disparidade, a isoterma também é considerada uma boa aproximação para a adsorção em soluções diluídas [61].

A descrição das isotermas, como a de Langmuir, realizada anteriormente, nos fornece informações do sistema no equilíbrio, isto é, dados termodinâmicos sobre o estado final de um sistema. No entanto, também é de grande importância estudar o mecanismo de adsorção/dessorção e as etapas que controlam o processo e, para isso, modelos cinéticos são desenvolvidos para testar os dados experimentais. Tais modelos permitem, por exemplo, a investigação da interação adsorvente/adsorvato, calcular a velocidade de adsorção, avaliar a capacidade do adsorvente e o tempo necessário para as etapas relevantes neste processo.

Com isso, levando em conta as aproximações descritas anteriormente, pode-se definir a taxa de ocupação dos sítios capazes de realizar a adsorção por meio da razão

$$\sigma_R = \frac{\sigma}{\sigma_0},$$

em que  $\sigma$  é o número de sítios ocupados e  $\sigma_0$  é o número total de sítios disponíveis. Além disso, pode-se definir a variação temporal do número de locais de adsorção ocupados, isto é, a taxa de adsorção, como proporcional à densidade do soluto que irá sofrer adsorção e que está próximo a superfície e também proporcional à quantidade de sítios ainda disponíveis para receber a partícula, como sendo

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa_a \rho (\sigma_0 - \sigma). \quad (1.9)$$

Para que a igualdade seja satisfeita,  $\kappa_a$  é a constante de proporcionalidade e relaciona-se ao processo de adsorção. Além disso, a taxa de dessorção é definida como sendo proporcional ao número de locais de adsorção ocupados, ou seja

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\kappa_d \sigma, \quad (1.10)$$

em que  $\kappa_d$  é a constante de proporcionalidade relacionada ao processo de dessorção e o sinal negativo indica que o processo é contrário à adsorção, isto é, ligado à desocupação dos sítios.

No equilíbrio, as velocidades em que ocorrem a adsorção e dessorção, (1.9) e (1.10), devem ser iguais, de modo que

$$\kappa_a \rho (\sigma_0 - \sigma) = -\kappa_d \sigma.$$

Definindo  $\rho_R = \rho/\rho_0$  e, novamente,  $\sigma_R = \sigma/\sigma_0$ , a equação acima pode ser reescrita como

$$(\kappa_a \sigma_0) \left( \frac{1}{\kappa_d} \right) \frac{\rho_0}{\sigma_0} \rho_R (1 - \sigma_R) = \sigma_R.$$

Renomeando o primeiro e segundo termo entre parênteses como  $\kappa$  e  $\tau$ , respectivamente, temos

$$\frac{\kappa \tau \rho_0}{\sigma_0} (\rho_R - \rho_R \sigma_R) = \sigma_R, \quad (1.11)$$

em que  $\tau$  tem dimensão de tempo e está relacionado ao processo de dessorção e  $\kappa \tau$  tem dimensão de comprimento, distância na qual o fenômeno de adsorção ocorre próximo ao substrato [32]. Por fim, definindo

$$K = \frac{\kappa \tau \rho_0}{\sigma_0},$$

e isolando a Eq. (1.11) para  $\sigma_R$ , resultamos em

$$\sigma_R = \frac{K \rho_R}{1 + K \rho_R}. \quad (1.12)$$

Esta é a isoterma de Langmuir e irá descrever, em uma dada temperatura, a variação da densidade superficial relativa das posições ocupadas pelo adsorvato nos sítios de adsorção em relação à densidade volumétrica do adsorvato próximo à superfície.

Reescrevendo as Eqs. (1.9) e (1.10) em termos de  $\tau = 1/\kappa_d$  e  $\kappa = \kappa_a \sigma_0$ , as taxas de adsorção e dessorção tornam-se, respectivamente

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_0} \right),$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sigma.$$

Com base nessas expressões, a equação cinética pode ser escrita como

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho \left( 1 - \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) - \frac{1}{\tau} \sigma. \quad (1.13)$$

Considerando  $\sigma_0 \gg \sigma$ , isto é, o total de sítios disponíveis é muito grande e também muito maior que o total de sítios ocupados, a Eq. (1.13) torna-se

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho - \frac{1}{\tau} \sigma. \quad (1.14)$$

Esta última equação pode ser vista como uma linearização da dinâmica de Langmuir [1].

### 1.2.5 Efeito Memória

É possível reescrever a Eq. (1.14) de uma forma generalizada, levando em conta uma taxa de dessorção mais complexa. Nesta situação, a taxa de adsorção é dependente da densidade volumétrica de partículas em frente a superfície e da densidade de partículas já adsorvidas, mas que leva em conta o efeito memória, devido aos estados anteriores, por meio da escolha de um *kernel* de memória. A expressão é utilizada como segue

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho(\pm d/2, t) - \int_0^t \mathcal{S}(t-t') \sigma(t') dt'. \quad (1.15)$$

O segundo termo do lado direito desta igualdade é chamado integral de memória. A introdução de  $\mathcal{S}(t)$ , denominado *kernel*, é importante pois, pela sua especificação, é possível levar em conta a perda de energia da partícula em consequência das colisões com a superfície durante o processo de adsorção e como isso irá influenciar seus estados posteriores. As diversas possíveis colisões que as partículas irão sofrer podem causar um tipo de efeito memória, no qual o estado atual da partícula tem dependência com seu estado passado, caracterizando um processo não-markoviano, como definido anteriormente [33]. Então, pode-se concluir que este tipo está relacionado à adsorção física, uma vez que é neste processo que a partícula pode retornar ao volume, isto é, sofrer dessorção.

O *kernel* escolhido dependerá do sistema considerado. Neste trabalho, iremos discutir duas expressões para  $\mathcal{S}(t)$ , a primeira retorna a equação cinética dada pela expressão (1.14) e a segunda possibilita interpretar melhor o efeito memória no sistema. Desta maneira, considerando primeiramente um *kernel* que retorna à equação cinética usual, Eq. (1.14), podemos levar em conta uma expressão localizada no tempo, do tipo

$$\mathcal{S}(t) = \frac{1}{\tau^2} \delta(t/\tau), \quad (1.16)$$

em que o parâmetro ligado à dessorção é  $\tau$ . Este tipo de *kernel* é considerado para processos relacionados à adsorção química, uma vez que a memória dos estados passados da partícula é perdida.

Um segundo tipo de *kernel*, neste caso que leva em conta o efeito memória considerando uma função não localizada no tempo, pode ser usado tendo em vista a seguinte expressão

$$\mathcal{S}(t) = \frac{1}{\tau\tau_a} e^{-t/\tau_a}, \quad (1.17)$$

em que  $\tau_a$  é um tempo característico conectado com a memória do sistema e interpretado como o tempo em que a molécula está sofrendo adsorção-dessorção e retendo informação de seus estados precedentes, até que o estado de equilíbrio é encontrado, após este tempo  $\tau_a$ . Neste caso, este tipo de *kernel* com efeito memória está relacionado aos processos com adsorção física. É importante ressaltar também que um *kernel* misto, considerando os dois tipos de adsorção, também pode ser usado. Nesta situação, uma combinação que considera as duas expressões exibidas anteriormente é utilizada [32].

## Capítulo 2

# Difusão em Meios Limitados: Meio Não Modulado

Antes de investigarmos a equação da difusão com coeficiente de difusão periódico no espaço, é importante estudar as soluções analíticas desta equação diferencial quando o coeficiente é constante. Para isto, este capítulo irá analisar a adsorção-dessorção de partículas neutras em um líquido isotrópico que se difunde obedecendo à equação da difusão linear. Desta forma, a equação é resolvida analiticamente por meio de um procedimento baseado na transformada de Laplace. Além disso, o problema nas superfícies é estudado de duas formas: a equação cinética, como encontrada no capítulo anterior, é utilizada para estudar a adsorção química e uma equação cinética modificada, com o objetivo de estudar o efeito memória presente na adsorção física, também é considerada.

### 2.1 O Modelo

O sistema considerado neste capítulo será uma amostra em forma de *slab*, na qual a coordenada  $z$  é a única relevante para a dependência das grandezas físicas analisadas. A amostra contém superfícies limitantes em  $z = \pm d/2$ , com espessura total  $d$ . Além disso, é preenchida por um líquido isotrópico, dopado com partículas neutras, que podem se difundir ao longo do eixo  $z$  e serem adsorvidas pelas duas superfícies. Um esquema ilustrativo deste sistema pode ser visto na figura abaixo:

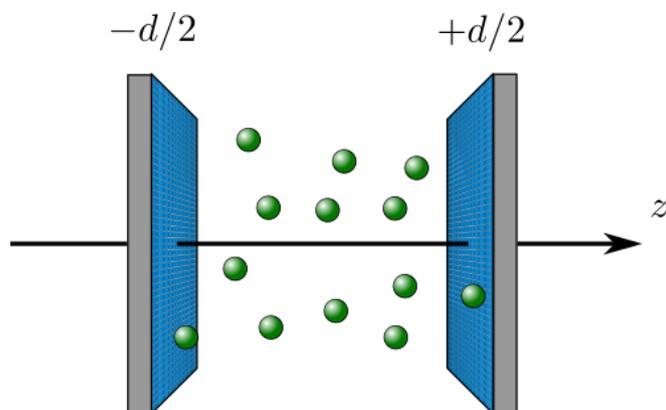


Figura 2.1: Esquema ilustrativo do modelo proposto. O sistema é limitado por duas superfícies, tendo espessura total  $d$ . Além disso, as partículas se difundindo através do meio até as superfícies são representadas pelas esferas em verde.

Com isso, a equação que irá reger a difusão será unidimensional, com coeficiente de difusão constante e densidade de partículas neutras dadas por  $\rho(z, t)$ , como segue

$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \rho(z, t)}{\partial z^2} = 0. \quad (2.1)$$

O procedimento que será usado para resolver esta equação diferencial, na parte temporal, será a **transformada de Laplace** [62], que irá modificar a equação diferencial parcial de modo a torná-la uma equação diferencial ordinária.

A transformada de Laplace de uma função  $f(t)$ , com  $f(t) = 0$  para todo  $t < 0$ , é definida por

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

em que  $s$  é uma variável do plano complexo e " $\mathcal{L}\{ \}$ " é um operador linear. O termo exponencial é chamado de *kernel* ou núcleo da transformação [63].

Com isso, o operador que irá resultar na transformada é aplicado na variável temporal da Eq. (2.1), de modo que

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t}\right\} - D \frac{\partial^2 \mathcal{L}\{\rho(z, t)\}}{\partial z^2} = 0. \quad (2.2)$$

Desta forma, é necessário aplicar a transformada na derivada temporal de primeira ordem e na própria função  $\rho(z, t)$ , definidas respectivamente por

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t}\right\} = s\rho(z, s) - \rho(z, t=0),$$

$$\mathcal{L}\{\rho(z, t)\} = \rho(z, s).$$

No sistema considerado, temos que  $\rho(z, t=0) = \rho_0$  como sendo a densidade inicial de partículas, aqui tida como constante. Então, a Eq. (2.2) pode ser reescrita como

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

e a Eq. (2.1) torna-se uma equação diferencial ordinária, uma vez que a transformada modificou a derivada temporal em um produto de funções. A equação anterior é reescrita, tornando-se

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

cujas soluções na variável  $s$  será

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

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

Para dar continuidade à análise, devemos agora especificar as condições de contorno, que devem obedecer as equações cinéticas do tipo Langmuir, como visto na Seção 1.2.4. A primeira condição que deve ser satisfeita pela solução do problema é devido à simetria do sistema, isto é, como o sistema é confinado e levando em conta o eixo  $z = 0$ , a dinâmica para  $0 < z < +d/2$  e  $-d/2 < z < 0$  deve ser equivalente. Como consequência na solução

para o volume, temos que  $\rho(z, s) = \rho(-z, s)$  e, então, a solução deve conter apenas a função par, com

$$\rho(z, s) = \frac{\rho_0}{s} + B(s) \cosh(\alpha z). \quad (2.3)$$

Este resultado é solução para a densidade volumétrica de partículas no espaço de Laplace.

Em seguida, a dinâmica nas superfícies deve ser analisada levando em conta outros aspectos, isto é, como as superfícies irão adsorver as partículas. Devemos considerar a equação cinética das superfícies, como discutida na Seção 1.2.4, e também encontrar a transformada para esta equação. Sem campos externos, o único responsável por este fluxo será a corrente de difusão, como antes caracterizada pela expressão (1.6). Considerando o fenômeno da adsorção nas superfícies, esta corrente será diferente de zero em  $\pm d/2$  e expressa como

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

com  $\sigma(t)$  sendo a densidade de partículas adsorvidas. Novamente, temos que a equação cinética que rege o processo de adsorção-dessorção nas superfícies será

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \kappa \rho(\pm d/2, t) - \int_0^t \mathcal{S}(t-t') \sigma(t') dt'. \quad (2.4)$$

Com isso, esta condição de contorno define que a corrente de partículas que chega às superfícies é igual à variação temporal da densidade de partículas adsorvidas [34].

A transformada de Laplace é, mais uma vez, aplicada na variável temporal da Eq. (2.4). Diante disso, teremos

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{d\sigma(t)}{dt} \right\} = s\mathcal{G}(s) - \sigma(0),$$

$$\mathcal{L} \left\{ \int_0^t \mathcal{S}(t-t') \sigma(t') dt' \right\} = \mathcal{S}(s)\mathcal{G}(s),$$

em que  $\mathcal{L}\{\sigma(t)\} = \mathcal{G}(s)$ . Portanto, a Eq. (2.4) torna-se

$$s\mathcal{G}(s) - \sigma(t=0) = \kappa \rho(\pm d/2, s) - \mathcal{S}(s)\mathcal{G}(s). \quad (2.5)$$

Considerando que, em  $t = 0$ , todas as partículas estão no volume, a densidade superficial de partículas é zero, então  $\sigma(0) = 0$ . Isolando a Eq. (2.5) em relação a  $\mathcal{G}(s)$ , temos

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa \rho(\pm d/2, s)}{s + \mathcal{S}(s)}.$$

Além disso, escolhendo a superfície  $z = -d/2$  e substituindo  $\rho(-d/2, s)$  pela sua respectiva solução em  $z = -d/2$ , dada pela Eq. (2.3), obtemos

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa \rho_0}{s(s + \mathcal{S}(s))} + \frac{\kappa B(s) \cosh(\alpha d/2)}{(s + \mathcal{S}(s))}. \quad (2.6)$$

Após encontrarmos as soluções em  $s$  para as equações no volume e nas superfícies, (2.3) e (2.6), é necessário encontrar o coeficiente  $B(s)$ . Para isto, usaremos a segunda condição que o sistema deve satisfazer, na qual, por se tratar de um sistema isolado,

o número de partículas a cada tempo deve se conservar. Com isso, uma equação que descreve esta conservação e que pode ser escrita como

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

é utilizada. Nesta equação, o total de partículas em toda a espessura da amostra é a soma das partículas adsorvidas nas duas superfícies com as partículas ao longo do volume. Primeiramente, aplicando a transformada de Laplace na variável temporal desta expressão, temos

$$2\mathcal{G}(s) + \int_{-d/2}^{+d/2} \rho(z, s) dz = \frac{\rho_0 d}{s}. \quad (2.7)$$

A integral presente no segundo termo desta soma é resolvida separadamente, como segue

$$\int_{-d/2}^{+d/2} \rho(z, s) dz = \int_{-d/2}^{+d/2} \left[ \frac{\rho_0}{s} + B(s) \cosh(\alpha z) \right] dz = \frac{\rho_0 d}{s} + \frac{2B(s)}{\alpha} \sinh(\alpha d/2). \quad (2.8)$$

Substituindo este resultado na Eq. (2.7) e isolando para  $\mathcal{G}(s)$ , temos

$$\mathcal{G}(s) = -\frac{B(s)}{\alpha} \sinh(\alpha d/2). \quad (2.9)$$

É possível então substituir a expressão dada pela Eq. (2.6) em (2.9), ficando com

$$\frac{\kappa \rho_0}{s(s + \mathcal{S}(s))} + \frac{\kappa B(s) \cosh(\alpha d/2)}{(s + \mathcal{S}(s))} = -\frac{B(s)}{\alpha} \sinh(\alpha d/2).$$

Isolando-a para  $B(s)$ , resultamos em

$$B(s) = -\frac{\kappa \rho_0}{\kappa s \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}} s(\mathcal{S}(s) + s) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right)}. \quad (2.10)$$

Por fim, substituindo o coeficiente  $B(s)$ , como encontrando anteriormente, na Eq. (2.6), temos a função que rege a dinâmica nas superfícies da amostra, na variável  $s$ , como dada a seguir

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa \rho_0}{s(s + \mathcal{S}(s))} - \frac{\kappa^2 \rho_0 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right)}{s(s + \mathcal{S}(s)) \left[ \kappa \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}} (\mathcal{S}(s) + s) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) \right]}. \quad (2.11)$$

Daqui em diante, o procedimento tem como objetivo encontrar as soluções no espaço dos tempos. Para isso, as inversas das transformadas de Laplace devem ser encontradas. Desta forma, é necessário, primeiramente, escolher qual expressão será considerada para  $\mathcal{S}(s)$  na qual o sistema e, conseqüentemente, as Eqs. (2.3) e (2.11) irão obedecer. Apenas após considerar o tipo de dinâmica nas superfícies que as inversas são tomadas e, então, as soluções no espaço dos tempos são analisadas, como será realizado no restante deste capítulo.

## 2.2 Caso Delta

O primeiro *kernel* considerado na (2.11) tem a expressão como na Eq. (1.16) e reescrita abaixo

$$\mathcal{S}(t) = \frac{1}{\tau^2} \delta(t/\tau). \quad (2.12)$$

Como discutido na Seção 1.2.5, este tipo de *kernel* é uma expressão localizada no tempo e descreve processos ligados à adsorção química, em que a partícula adsorvida se liga quimicamente à superfície, de forma que o estado precedente não é importante, ou seja, não há efeito memória durante o processo de adsorção.

É necessário aplicar a transformada de Laplace em (2.12) para que seja substituída nas Eqs. (2.3) e (2.11). Com isso, a transformada de  $\mathcal{S}(t)$ , dada por  $\mathcal{S}(s)$ , será

$$\mathcal{S}(s) = \frac{1}{\tau}. \quad (2.13)$$

Começando por encontrar a solução no espaço dos tempos para as superfícies, vamos substituir a expressão como em (2.13) na Eq. (2.11). Desta forma,  $\mathcal{G}(s)$  torna-se

$$\mathcal{G}(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s\left(s + \frac{1}{\tau}\right)} - \frac{\kappa^2\tau^2\rho_0}{s(1+s\tau)\left[\kappa\tau + \sqrt{\frac{D}{s}}(1+s\tau)\tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right)\right]}. \quad (2.14)$$

Em razão de encontrar a função que rege a densidade de partículas nas superfícies,  $\sigma(t)$ , é necessário encontrar a inversa da transformada de Laplace de  $\mathcal{G}(s)$ , isto é, uma vez que temos a solução no espaço de Laplace, agora precisamos da solução no espaço dos tempos. Com isso, utilizando a propriedade da linearidade [63], a transformada inversa é tomada em ambos os termos do lado direito da Eq. (2.14) e analisada para cada um separadamente. Inicialmente, o primeiro termo da soma é resolvido pelo método das **frações parciais** [63], isto é, o denominador é separado em dois termos e a transformada inversa pode ser obtida como segue

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{\kappa\rho_0}{s\left(s + \frac{1}{\tau}\right)}\right\} = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{\tau\kappa\rho_0}{s}\right\} - \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{\tau^2\kappa\rho_0}{(s\tau + 1)}\right\} = \kappa\rho_0\tau(1 - e^{-t/\tau}), \quad (2.15)$$

resultando na inversa da primeira parte da função  $\mathcal{G}(s)$ . Em seguida, é possível analisar o segundo termo de (2.14) como a solução no espaço de Laplace que contém a convolução de duas funções. Isto é, considerando

$$\mathcal{F}_1(s) = \frac{\kappa^2\tau^2\rho_0}{s(s\tau + 1)} \quad (2.16)$$

e

$$\mathcal{F}_2(s) = \frac{1}{\kappa\tau + \sqrt{\frac{D}{s}}(1+s\tau)\tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right)}, \quad (2.17)$$

o produto das transformadas de Laplace não é igual à transformada do produto de funções. Porém, se tomarmos  $\mathcal{F}_1(s) = \mathcal{L}\{F_1(t)\}$  e  $\mathcal{F}_2(s) = \mathcal{L}\{F_2(t)\}$ , podemos escrever

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1}\{\mathcal{F}_1(s)\mathcal{F}_2(s)\} &= F_1(t) * F_2(t) \\ &= \int_0^t F_1(t-u)F_2(u)du. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Sendo assim, o segundo termo da soma na Eq. (2.14) é resultado da transformada de Laplace da convolução de duas funções,  $F_1(t)$  e  $F_2(t)$  [63]. Então, é necessário analisar a inversa de Laplace de (2.16) e (2.17) separadamente e, após, aplicarmos a integral como em (2.18).

A Eq. (2.16) é resolvida pelo mesmo método discutido anteriormente, as frações parciais. Com isso, a inversa será

$$F_1(t) = \mathcal{L}^{-1}\{\mathcal{F}_1(s)\} = \kappa^2 \tau^2 \rho_0 (1 - e^{-t/\tau}). \quad (2.19)$$

Em seguida, a inversa da Eq. (2.17) é encontrada utilizando a definição da **integral de Bromwich**, como segue

$$F_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ts} \mathcal{F}_2(s) ds. \quad (2.20)$$

Esta integral possibilita o cálculo da transformada inversa a partir de integrais de linha no plano complexo. Nesta expressão,  $\gamma$  é escolhido de maneira que todos os pontos singulares (ou polos) de  $\mathcal{F}_2(s)$  fiquem à esquerda da linha  $Re(s) = \gamma$ , no plano complexo  $s$ , possibilitando a resolução da integral e, conseqüentemente, que seja avaliada pelos métodos regulares de integração de contorno [62]. Então, utilizando o **teorema dos resíduos**, temos que

$$F_2(t) = \sum(\text{resíduos incluídos para } Re(s) < \gamma). \quad (2.21)$$

Desta forma, o procedimento daqui em diante será encontrar o resíduo da função  $\mathcal{F}_2(s)$ .

Primeiramente, é preciso encontrar o polo de  $\mathcal{F}_2(s)$  em que, neste caso, é a expressão que faz o denominador de  $\mathcal{F}_2(s)$  anular-se, de modo que

$$\kappa\tau + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau) \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) = 0, \quad (2.22)$$

em que os polos da função  $\mathcal{F}_2(s)$  ocorrem quando a expressão acima for válida. Logo, encontrar as raízes da equação acima é encontrar os polos de  $\mathcal{F}_2(s)$ . Para resolver (2.22) em termos da função periódica tangente, que nos retorna a equação de autovalores para o problema, foi usada, primeiramente, a transformação  $s = -\beta^2$ , em que  $\beta$  são as raízes da equação de autovalores. Em seguida, foram usadas as transformações  $\chi_\beta = \beta_n d / 2\sqrt{D}^1$ , argumento da função tangente, e  $\tanh[i\chi_\beta] = i \tan[\chi_\beta]$ . Desta forma, temos que

$$\tan[\chi_\beta] = \left(\frac{\tau_d}{4\tau_\kappa}\right) \frac{\chi_\beta}{(\chi_\beta^2 - \tau_d/4\tau)}, \quad (2.23)$$

em que  $\tau_d = d^2/D$  e  $\tau_\kappa = d/2\kappa$ . É possível notar que três escalas de tempo governam todo o sistema,  $\tau_d$ ,  $\tau_\kappa$  e  $\tau$ , com a expressão dependente das razões  $\tau_d/\tau_\kappa$  e  $\tau_d/\tau$ . O tempo de difusão,  $\tau_d$ , é um tempo característico para que ocorra a difusão no sistema e é escrito em função do coeficiente de difusão  $D$  [34]. Os outros dois tempos característicos sempre estarão presentes quando o fenômeno da adsorção ocorrer [64]. O tempo de adsorção,  $\tau_\kappa$ , relaciona-se com o parâmetro  $\kappa$ , conectado à taxa de adsorção, como exibe a equação

<sup>1</sup>O índice em  $\chi$  indica uma dependência com os valores de  $\beta$  que, por sua vez, carrega um índice  $n$ , indicando que as raízes  $\beta$  poderão ocorrer  $n$  vezes, isto é, de  $i = 1, \dots, n$ . A expressão " $\chi_\beta$ " será usada apenas nas equações de autovalores, com o objetivo de relembrar sua dependência com  $\beta$ . No restante das equações, denominaremos  $\chi$  diretamente com o índice  $i$ .

cinética das superfícies, em (1.14). O último tempo,  $\tau$ , é um tempo intrínseco do problema e é conectado à taxa de desorção, também na Eq. (1.14). A partir destes tempos, é possível interpretar a dinâmica das partículas nas superfícies, realizada no final desta seção.

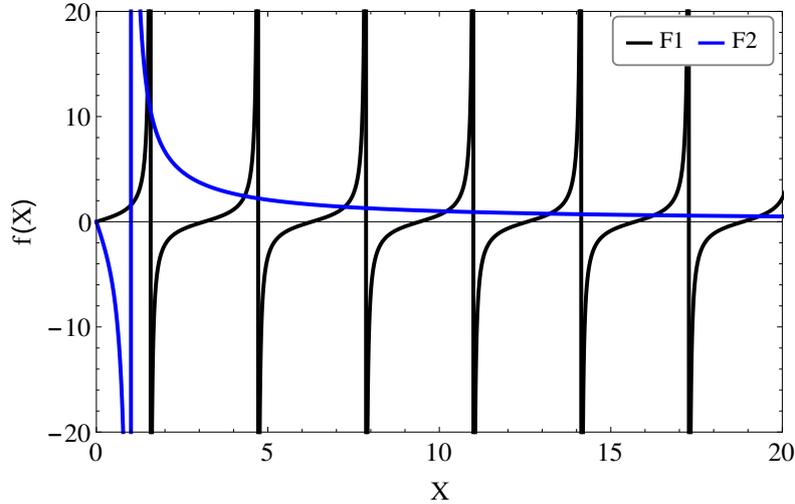


Figura 2.2: Gráfico ilustrativo da solução da Eq. (2.23), para  $\tau_d = 4\tau = 40\tau_\kappa$ . O eixo  $f(X)$  representa o lado esquerdo e direito de Eq. (2.23), sendo  $F_1$  o lado esquerdo e  $F_2$  o lado direito, conforme exhibe a legenda inserida no gráfico.

A Figura 2.2 explicita o comportamento dos dois gráficos dados pela Eq. (2.23), em que  $F_1$  representa o lado esquerdo e  $F_2$  o lado direito desta equação, exibidos na legenda inserida no gráfico. Com isso, os polos de  $\mathcal{F}_2(s)$  ocorrem quando  $F_1 = F_2$  e, então, a expressão (2.22) tem a igualdade válida nos pontos de encontro destes dois gráficos.

Seguindo o procedimento, o cálculo do resíduo é realizado como segue

$$Res(s = s_0) = \lim_{s \rightarrow s_0} (s - s_0) \mathcal{F}(s),$$

onde  $s_0$  é o polo da função e  $\mathcal{F}(s)$  é a própria função. Substituindo as expressões do problema e resolvendo para  $s = -\beta_n^2$ , ficamos com

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

usando  $\mathcal{F}(s)$  como em (2.17) e com a exponencial provinda da integral de Bromwich. O resultado do cálculo deste limite será

$$F_2(t) = - \sum_{i=1}^n \frac{32D\chi_i^3 \cos(\chi_i)^2 e^{\frac{-4Dt\chi_i^2}{d^2}}}{d[-2d^2\chi_i + 8D\tau\chi_i^3 + (d^2 + 4D\tau\chi_i^2) \sin(2\chi_i)]},$$

em que a expressão final para  $F_2(t)$  foi escrita em termos de  $\chi_i$ . Vale ressaltar que, como trata-se de polos periódicos, devido à periodicidade da função tangente na Eq. (2.23), a igualdade dada por esta expressão é satisfeita infinitas vezes, resultando em infinitos polos que são definidos em termos de uma série, no resultado do limite acima e na solução final. Com isso, agora que  $F_1(t)$  e  $F_2(t)$  foram encontradas separadamente, o resultado final desta transformada inversa se dá pelo cálculo da convolução destas duas funções, utilizando a expressão dada pela Eq. (2.18).

Retomando os procedimentos realizados até aqui, a busca por  $\sigma(t)$  foi realizada encontrando a transformada inversa de Laplace da Eq. (2.14). A equação se dividiu em uma soma de dois termos. A inversa do primeiro termo foi encontrada aplicando o método das frações parciais, resultando na expressão dada por (2.15). O segundo termo desta soma é analisado como a convolução de duas funções, cuja inversa pôde ser tomada separadamente. Para a inversa de (2.16), o procedimento é o mesmo realizado para a primeira parte da soma, as frações parciais. O resultado foi dado pela expressão (2.19). Por outro lado, para encontrar inversa da Eq. (2.17), foi usada a integral de Bromwich, cujo processo de integração permite encontrar a solução no espaço dos tempos. Para resolver esta integral, foi usado o teorema dos resíduos, em que a solução de (2.20) é a soma de todos os resíduos de (2.17). Desta forma, a inversa da segunda parte da soma tem a solução final dada pelo cálculo da convolução das duas funções encontradas. Por fim, a solução final foi dada pela soma das duas inversas e exibidas aqui em uma forma adimensional para  $\sigma(t)$ , como segue

$$\frac{2\sigma(t)}{\rho_0 d} = \frac{\tau}{\tau_\kappa} (1 - e^{-t/\tau}) - \sum_{i=1}^n \frac{4(\tau^2/\tau_\kappa^2)\chi_i[-1 + e^{-4\chi_i^2 t/\tau_d} + 4(\tau/\tau_d)\chi_i^2(-e^{-t/\tau} + 1)] \cos^2(\chi_i)}{[-1 + 4(\tau/\tau_d)\chi_i^2]\{-2\chi_i + 8\chi_i^3(\tau/\tau_d) + [1 + 4\chi_i^2(\tau/\tau_d)] \sin(2\chi_i)\}}, \quad (2.24)$$

em que  $\chi_i$  são as raízes da Eq. (2.23). O gráfico da expressão acima é exibido na Figura 2.3 para três conjuntos de  $\tau_d, \tau$  e  $\tau_\kappa$  e interpretado em conjunto com o gráfico da solução no espaço dos tempos para o volume, realizada a seguir.

Para encontrar a solução em  $\rho(z, t)$ , é necessário substituir  $B(s)$ , como em (2.10), na Eq. (2.3). Como estamos usando o *kernel* dado pela equação (2.13), a substituição deste termo em  $B(s)$  resulta na seguinte expressão para  $\rho(z, s)$

$$\frac{\rho(z, s)}{\rho_0} = \frac{1}{s} - \frac{\kappa\tau \cosh(\sqrt{s/D}z)}{s \left[ \kappa\tau \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) \right]}.$$

Com isso, temos uma soma de dois termos em que a transformada inversa de Laplace pode ser encontrada separadamente. Para o primeiro termo, ficamos com

$$\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} = 1. \quad (2.25)$$

A transformada para o segundo termo da soma, reescrito abaixo

$$\mathcal{F}(s) = \frac{\kappa\tau \cosh(\sqrt{s/D}z)}{s \left[ \kappa\tau \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) \right]} \quad (2.26)$$

é encontrada por meio da integral de Bromwich, como descrita anteriormente. Para isto, a integral como em (2.20) deve ser resolvida pelo teorema dos resíduos. Primeiramente, os polos de (2.26) ocorrem quando

$$s \left[ \kappa\tau \cosh\left(\sqrt{\frac{D}{s}}\frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau) \sinh\left(\sqrt{\frac{D}{s}}\frac{d}{2}\right) \right] = 0. \quad (2.27)$$

De acordo com essa expressão, temos dois polos a serem considerados no cálculo do resíduo, um polo quando  $s = 0$  e um polo periódico idêntico ao que tínhamos para a solução no

espaço de Laplace para as superfícies. Com isso, temos a mesma equação de autovalores também para este polo periódico, dada por (2.23).

Seguindo o procedimento, o cálculo dos resíduos são realizados como segue

$$Res(s = 0) = \lim_{s \rightarrow 0} (s - 0) \mathcal{F}(s) e^{ts}$$

e

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

O resultado do cálculo do primeiro resíduo, para  $s = 0$ , será

$$F_1(t) = \frac{\tau}{\tau_\kappa + \tau}. \quad (2.28)$$

Para o cálculo do segundo resíduo, com  $s = -\beta_n^2$ , temos polos periódicos e, com isso, um resultado dado em termos de uma série, expressa em termos de  $\chi_i$ , dada por

$$F_2(t) = - \sum_{i=1}^n \frac{2e^{-\frac{4t\chi_i^2}{\tau_d}} \tau \tau_d \chi_i \cos(Z\chi_i)}{[\tau_d \tau_\kappa \chi_i - 2\tau(\tau_d + 2\tau_\kappa \chi_i^3)] \cos(\chi_i) + [\tau_d \tau_\kappa + \tau(\tau_d - 12\tau_\kappa) \chi_i^2] \sin(\chi_i)}. \quad (2.29)$$

A solução final é dada pela soma das três inversas encontradas, dadas por (2.25), (2.28) e (2.29). O resultado é mostrado abaixo, em sua forma adimensional, como segue

$$\frac{\rho(z, t)}{\rho_0} = 1 - \frac{\tau}{\tau_\kappa + \tau} + \sum_{i=1}^n \frac{2e^{-\frac{4t\chi_i^2}{\tau_d}} \tau \tau_d \chi_i \cos(Z\chi_i)}{[\tau_d \tau_\kappa \chi_i - 2\tau(\tau_d + 2\tau_\kappa \chi_i^3)] \cos(\chi_i) + [\tau_d \tau_\kappa + \tau(\tau_d - 12\tau_\kappa) \chi_i^2] \sin(\chi_i)}, \quad (2.30)$$

em que  $\chi_i$  são as raízes da Eq. (2.23). Sendo assim, a Eq. (2.30) é a solução no espaço dos tempos para a densidade volumétrica de partículas quando consideramos um *kernel* do tipo delta.

Para a análise de  $2\sigma/\rho_0 d$  (Eq. (2.24)) e  $\rho/\rho_0$  (Eq. (2.30)), os gráficos das Figuras 2.3 e 2.4 exibem, respectivamente, a densidade superficial de partículas ao longo do tempo para três valores distintos de  $\tau_d/\tau$  e  $\tau_\kappa/\tau$  e a densidade volumétrica de partículas ao longo do eixo  $Z$  para seis tempos  $t^*$  distintos.

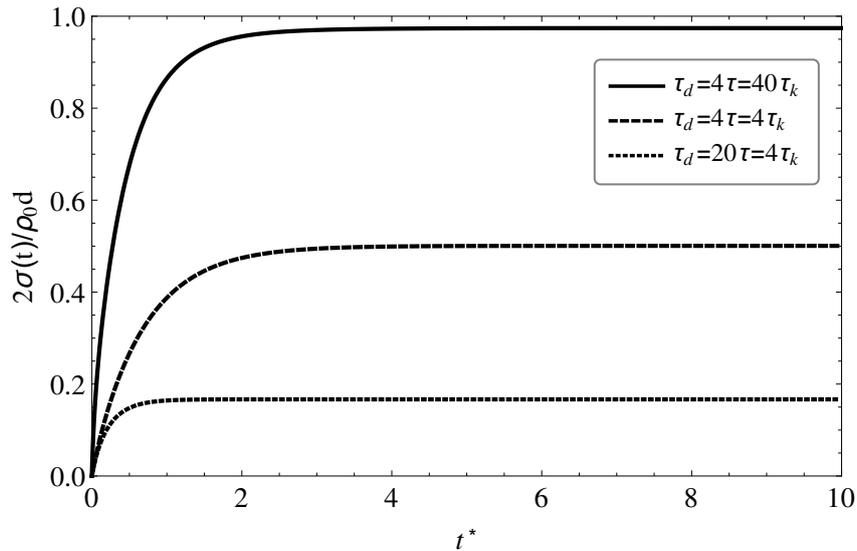


Figura 2.3: Densidade superficial de partículas *vs.*  $t^*$ , ambos em sua forma adimensional, com  $t^* = 4t/\tau_d$ . Três curvas são apresentadas, com a curva sólida para os valores  $\tau_d = 4\tau = 40\tau_\kappa$ , a curva tracejada para  $\tau_d = 4\tau = 4\tau_\kappa$  e a curva pontilhada para  $\tau_d = 20\tau = 4\tau_\kappa$ .

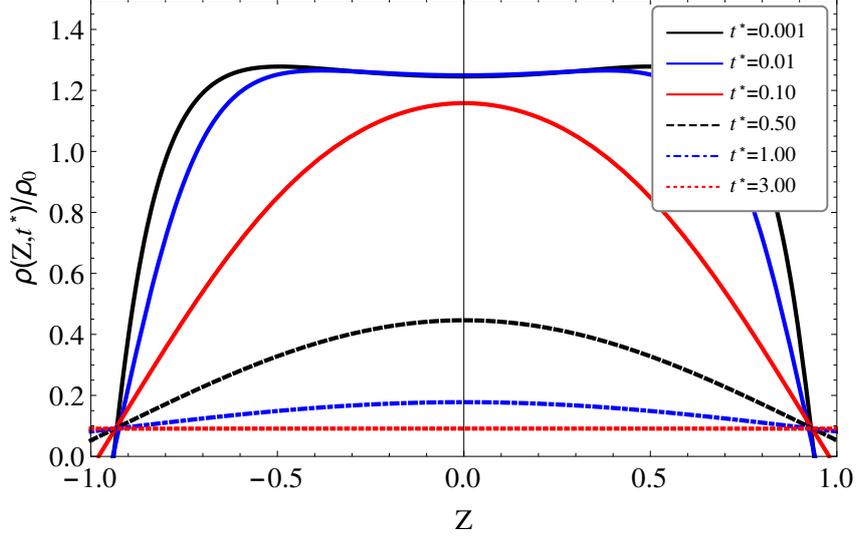


Figura 2.4: Densidade volumétrica de partículas *vs.*  $Z$  para seis tempos  $t^* = 4t/\tau_d$  diferentes. Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 4$  e  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ .

As três curvas para  $2\sigma/\rho_0 d$  *vs.*  $t^*$  apresentam, de modo geral, um comportamento para a densidade superficial de partículas que é crescente com o tempo, nos primeiros instantes, alcançando um valor de equilíbrio que se mantém dentro de um intervalo de  $2\sigma/\rho_0 d$  para  $t^* \rightarrow \infty$ , ou seja, há uma saturação nas superfícies. Sendo assim, a diferença nestas curvas ocorre devido à mudança nos valores dos tempos característicos.

Para as três curvas, os valores para o tempo de difusão não se alteram, de modo que a diferença no comportamento é decorrente dos valores para o tempo de adsorção e dessorção. A curva sólida tem  $\tau_d/\tau = 4$  e  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ , com  $\tau = 1.0$  e  $\tau_\kappa = 0.1$ . Com isso, um valor pequeno para  $\tau_\kappa$  faz com que muitas partículas sejam adsorvidas nos momentos iniciais, sendo esta curva a que alcança o maior valor para  $\sigma(t)$ . Por outro lado, a curva tracejada tem  $\tau_d/\tau = 4$  e  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ , com  $\tau = 1.0$  e  $\tau_\kappa = 1.0$  e, nesta situação, ambos os tempos  $\tau$  e  $\tau_\kappa$  são importantes para o comportamento de  $\sigma(t)$ . As duas curvas apresentadas até o momento alcançam a saturação em um tempo maior que na curva pontilhada, o que é consequência de termos um valor alto para  $\tau$  nas duas primeiras situações. No terceiro caso, a curva pontilhada tem  $\tau_d/\tau = 4$  e  $\tau_\kappa/\tau = 5$ , com  $\tau = 0.2$  e  $\tau_\kappa = 1.0$ . Esta curva é a que apresenta o menor valor para a densidade superficial de partículas e alcança a saturação em um tempo menor que as demais, isto porquê o valor de  $\tau$  é pequeno e o menor entre os três conjuntos analisados.

Por fim, para todas as curvas de  $\rho/\rho_0$  *vs.*  $Z$ , temos uma distribuição volumétrica de partículas simétrica em relação ao eixo  $Z = 0.0$ , como esperado. Conforme o tempo avança, o número de partículas próximas às superfícies tende a aumentar, até que todo o eixo  $Z$  alcança o mesmo valor para a  $\rho/\rho_0$ , em  $t^* = 3.0$ .

## 2.3 Caso Exponencial

O segundo *kernel* considerado nas Eqs. (2.3) e (2.11) tem a expressão como na Eq. (1.17) e reescrita abaixo, como segue

$$\mathcal{S}(t) = \frac{1}{\tau\tau_a} e^{-t/\tau_a}. \quad (2.31)$$

Como discutido na Seção 1.2.5, este tipo de *kernel* é uma expressão que leva em conta a situação em que a partícula carrega uma memória do seu estado precedente, causando uma influência em seu estado posterior. Com isso, este *kernel* considera uma exponencial cujo valor é relevante para um intervalo de tempo inicial e, além disso, considera um tempo de memória, representado por  $\tau_a$ . Este tempo de memória caracteriza o intervalo de tempo que a partícula leva devido às sucessivas colisões com a superfície e processos de adsorção-dessorção, até que o sistema atinja o equilíbrio. Isto é, ao colidir com a superfície, a partícula pode cair num poço de potencial e perder parte de sua energia, mas ainda ter energia para sair deste poço, ou seja, ser desorvida e perdendo mais uma parte de sua energia e, então, novamente ser adsorvida. Ou seja. O intervalo de tempo em que ocorre este processo sucessivo, até que o equilíbrio seja alcançado, é chamado tempo de memória [33]. Devido a isto, este *kernel* descreve processos ligados à adsorção física.

Da mesma forma como feito na seção anterior, é necessário aplicar a transformada em (2.31), resultando em

$$\mathcal{S}(s) = \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a}. \quad (2.32)$$

Começando a análise por encontrar a solução nas superfícies no espaço dos tempos, a expressão (2.32) é substituída na Eq. (2.11). Desta forma, ficamos com

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(s) &= \frac{\kappa\rho_0}{s\left(s + \frac{1}{(s+1/\tau_a)\tau\tau_a}\right)} + \\ &- \frac{\kappa^2\rho_0 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right)}{s\left(s + \frac{1}{(s+1/\tau_a)\tau\tau_a}\right) \left[\kappa \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}}\left(s + \frac{1}{(s+1/\tau_a)\tau\tau_a}\right) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right)\right]}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Em seguida, devemos tomar a transformada inversa de Laplace de  $\mathcal{G}(s)$ , que também se divide em uma soma de dois termos. Primeiramente, o primeiro termo desta soma tem transformada inversa encontrada pelo método das frações parciais, de modo que

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

é a solução no espaço dos tempos para o primeiro termo de  $\mathcal{G}(s)$ . Em seguida, o segundo termo da soma em  $\mathcal{G}(s)$  tem transformada inversa de Laplace dada pela convolução de duas funções, nas quais

$$\mathcal{F}_1(s) = \frac{\kappa\rho_0}{s\left(s + \frac{1}{(s+1/\tau_a)\tau\tau_a}\right)}, \quad (2.34)$$

$$\mathcal{F}_2(s) = \frac{1}{\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}}\left(s + \frac{1}{(s+1/\tau_a)\tau\tau_a}\right) \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right)}. \quad (2.35)$$

A inversa de  $\mathcal{F}_1(s)$  também é encontrada utilizando as frações parciais e apresenta a mesma solução calculada para o primeiro termo. Logo após, para encontrar a inversa

de  $\mathcal{F}_2(s)$ , usamos novamente a integral de Bromwich em conjunto com o teorema dos resíduos para resolvê-la [62]. Os polos da função  $\mathcal{F}_2(s)$  ocorrem quando

$$\kappa + \sqrt{\frac{D}{s}} \left( s + \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau\tau_a} \right) \tanh \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2} \right) = 0. \quad (2.36)$$

Resolvendo-a para  $\tan[\chi_\beta]$ , onde foram usadas as transformações  $s = -\beta_n^2$ ,  $\chi_\beta = \beta_n d/2\sqrt{D}$  e  $\tanh[i\chi_\beta] = i \tan[\chi_\beta]$ , temos

$$\tan[\chi_\beta] = \frac{\chi_\beta [4\chi_\beta^2(\tau_a/\tau_d) - 1](\tau/\tau_\kappa)}{1 - 4\chi_\beta^2(\tau/\tau_d)[1 - 4\chi_\beta^2(\tau_a/\tau_d)]}. \quad (2.37)$$

Novamente, temos polos periódicos e representados por uma soma de termos em uma série, em que esta expressão recai em (2.23) quando  $\tau_a \rightarrow 0$ . A Figura 2.5 explicita o comportamento dos dois gráficos dados pela equação acima, em que  $F_1$  representa o lado esquerdo e  $F_2$  o lado direito da Eq. (2.37). Com isso, as raízes de  $\mathcal{F}_2(s)$  ocorrem quando  $F_1 = F_2$  e, então, a expressão (2.36) é válida nos pontos de encontro destes dois gráficos.

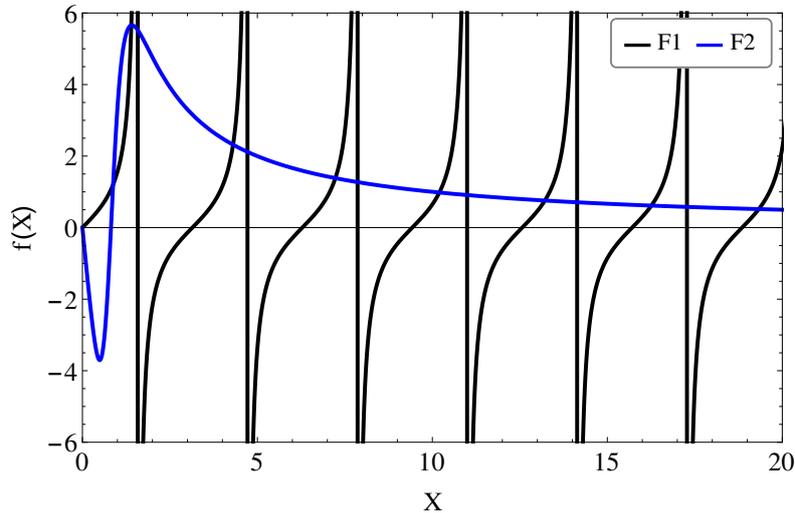


Figura 2.5: Gráfico ilustrativo da solução da Eq. (2.37), para  $\tau_d = 4\tau$ ,  $\tau_\kappa = 0.1\tau$  e  $\tau_a = 1.5\tau$ . O eixo  $f(X)$  representa o lado esquerdo e direito de Eq. (2.37), sendo  $F_1$  o lado esquerdo e  $F_2$  o lado direito, conforme exibe a legenda inserida no gráfico.

Seguindo a resolução para a encontrar a transformada inversa de (2.35), com o mesmos passos realizados em 2.2, a resolução da integral de Bromwich e, conseqüentemente, a solução no espaço dos tempos é encontrada calculando o resíduo da Eq. (2.35), com  $s = -\beta^2$ , como escrito abaixo

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

Primeiramente, aplicando a regra de L'Hôpital [65], as derivadas do numerador e denominador são calculadas para  $(s + \beta^2)e^{ts}$  e para

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

respectivamente, com o denominador reescalado utilizando  $\tau_\kappa = d/2\kappa$  e  $\tau_d = d^2/D$ . Com isso, o limite é tomado para a expressão derivada e o resíduo pode ser encontrado e representado como uma soma de termos em uma série para todos os polos periódicos. Por fim, é calculada a convolução das duas inversas de (2.34) e (2.35) e o resultado, somado com a inversa calculada para o primeiro termo de (2.34) nos retorna a solução geral no espaço dos tempos para a densidade de partículas na superfície, no caso em que o efeito memória é considerado. Este resultado é exibido, na forma adimensional e em termos de  $\chi_i$ , como segue

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma(t)}{\rho_0 d} &= \frac{\tau}{\tau_k} \left\{ 1 - e^{-\frac{t}{2\tau_a}} \left[ \cos \left( \frac{t\sqrt{-\tau + 4\tau_a}}{2\sqrt{\tau}\tau_a} \right) + \frac{\tau - 2\tau_a}{\sqrt{-\tau + 4\tau_a}\sqrt{\tau}} \sin \left( \frac{t\sqrt{-\tau + 4\tau_a}}{2\sqrt{\tau}\tau_a} \right) \right] \right\} + \\ &+ \sum_{i=1}^n \frac{\Theta_1 \cos(\chi_i^2) [\Theta_2 + \Theta_3 \cos(\frac{t\sqrt{-\tau+4\tau_a}}{2\sqrt{\tau}\tau_a}) - \Theta_4 \sin(\frac{t\sqrt{-\tau+4\tau_a}}{2\sqrt{\tau}\tau_a})]}{(-\tau + 4\tau_a)\tau_k^2 [\Theta_5 + \Theta_6 \sin(2\chi_i)]}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Com

$$\Theta_1 = e^{\frac{-t}{2\tau_a}} e^{\frac{-8t\chi_i^2}{\tau_d}} \tau^2 \chi_i^3 (\tau_d + 4\tau_a \chi_i^2)^2,$$

$$\Theta_2 = -e^{\frac{t}{2\tau_a}} (t - \tau + \tau_a)(-\tau + 4\tau_a),$$

$$\Theta_3 = (\tau - 4\tau_a)(\tau - \tau_a),$$

$$\Theta_4 = \sqrt{\tau}\sqrt{-\tau + 4\tau_a}(\tau - 3\tau_a),$$

$$\Theta_5 = -2\chi_i(\tau_d - 4\tau_a\chi_i^2)(\tau_d^2 - 4\tau\tau_d\chi_i^2 + 16\tau\tau_a\chi_i^4)$$

e

$$\Theta_6 = \tau_d^3 + 4(\tau - 3\tau_a)\tau_d^2\chi_i^2 - 32\tau\tau_a\tau_d\chi_i^4 + 64\tau\tau_a^2\chi_i^6,$$

em que  $\chi_i$  são as raízes da Eq. (2.37). O gráfico da expressão (2.38) é exibido na Figura 2.6 para três conjuntos de  $\tau_d$ ,  $\tau$ ,  $\tau_\kappa$  e  $\tau_a$  e interpretado em conjunto com o gráfico da solução no espaço dos tempos para o volume, realizada a seguir.

Também para este *kernel*, para encontrar a solução em  $\rho(z, t)$ , é necessário substituir  $B(s)$ , como em (2.10), na Eq. (2.3). Como estamos usando o *kernel* dado por (2.32), a substituição deste termo em  $B(s)$  resulta na seguinte expressão para  $\rho(z, s)$

$$\frac{\rho(z, s)}{\rho_0} = \frac{1}{s} - \frac{\kappa\tau(1 + s\tau_a) \cosh(\sqrt{s/D}z)}{s \left[ \kappa\tau(1 + s\tau_a) \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau(1 + s\tau_a)) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) \right]}$$

Com isso, temos uma soma de dois termos em que a transformada inversa de Laplace pode ser encontrada separadamente. Para o primeiro termo, ficamos com

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s} \right\} = 1 \quad (2.39)$$

A transformada para o segundo termo da soma, reescrita abaixo

$$\mathcal{F}(s) = \frac{\kappa\tau(1 + s\tau_a) \cosh(\sqrt{s/D}z)}{s \left[ \kappa\tau(1 + s\tau_a) \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau(1 + s\tau_a)) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}\frac{d}{2}\right) \right]} \quad (2.40)$$

é encontrada por meio da integral de Bromwich em conjunto com o teorema dos resíduos, como descritos anteriormente. Primeiramente, os polos de (2.40) ocorrem quando

$$s \left[ \kappa\tau(1 + s\tau_a) \cosh \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2} \right) + \sqrt{\frac{D}{s}}(1 + s\tau(1 + s\tau_a)) \sinh \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2} \right) \right] = 0 \quad (2.41)$$

De acordo com essa expressão, temos dois polos a serem considerados no cálculo do resíduo, um polo quando  $s = 0$  e um polo periódico idêntico ao que tínhamos para a solução no espaço de Laplace para as superfícies. Com isso, temos a mesma equação de autovalores também para este polo periódico, dada por (2.37).

Seguindo o procedimento, o cálculo dos resíduos são realizados em seguida, de modo que

$$F_1(t) = Res(s = 0) = \lim_{s \rightarrow 0} (s - 0) \mathcal{F}(s) e^{ts} = \frac{\tau}{\tau_\kappa + \tau}, \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} F_2(t) = Res(s = -\beta_n^2) &= \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} (s + \beta_n^2) \mathcal{F}(s) e^{ts} \\ &= - \sum_{i=1}^n \frac{2e^{-\frac{4t\chi_i^2}{\tau_d}} \tau \tau_d \chi_i (\tau_d - 4\tau_a \chi_i^2) \cos(Z\chi_i)}{\Theta_1 \cos(\chi_i) + \Theta_2 \sin(\chi_i)}. \end{aligned}$$

Com

$$\Theta_1 = \chi_i [\tau_d^2 (2\tau\tau_\kappa) - 4\tau\tau_d (-4\tau_a + \tau_\kappa) \chi_i^2 + 16\tau\tau_a \tau_\kappa \chi_i^4],$$

$$\Theta_2 = [\tau_d^2 \tau_\kappa + \tau\tau_d (\tau_d - 12\tau_\kappa) \chi_i^2 - 4\tau\tau_a (\tau_d - 20\tau_\kappa) \chi_i^4].$$

Ressaltando que o cálculo do resíduo para  $F_2(t)$  é realizado para  $s = -\beta_n^2$ , mas a série é dada em termos de uma soma em  $\chi_\beta$ , com  $\beta_n = 2\sqrt{D}\chi_\beta/d$ .

A solução final é dada pela soma das três inversas encontradas, dadas por (2.39), (2.42) e (2.43). O resultado é mostrado abaixo, em sua forma adimensional, como segue

$$\frac{\rho(z, t)}{\rho_0} = 1 - \frac{\tau}{\tau_\kappa + \tau} + \sum_{i=1}^n \frac{2e^{-\frac{4t\chi_i^2}{\tau_d}} \tau \tau_d \chi_i (\tau_d - 4\tau_a \chi_i^2) \cos(Z\chi_i)}{\Theta_1 \cos(\chi_i) + \Theta_2 \sin(\chi_i)}, \quad (2.43)$$

em que  $\chi_i$  são as raízes da Eq. (2.37) Sendo assim, a Eq. (2.43) é a solução no espaço dos tempos para a densidade volumétrica de partículas quando consideramos um *kernel* do tipo exponencial.

Para a análise de  $2\sigma/\rho_0 d$  (Eq. (2.38)) e  $\rho/\rho_0$  (Eq. (2.43)), os gráficos das Figuras 2.6 e 2.7 exibem, respectivamente, a densidade superficial de partículas ao longo do tempo para três valores distintos de  $\tau_a/\tau$ , com  $\tau_d/\tau = 10$  e  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e a densidade volumétrica de partículas ao longo do eixo  $Z$  para sete tempos  $t^*$  distintos, com  $\tau_a/\tau = 1.5$ , com  $\tau_d/\tau = 4$  e  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ .

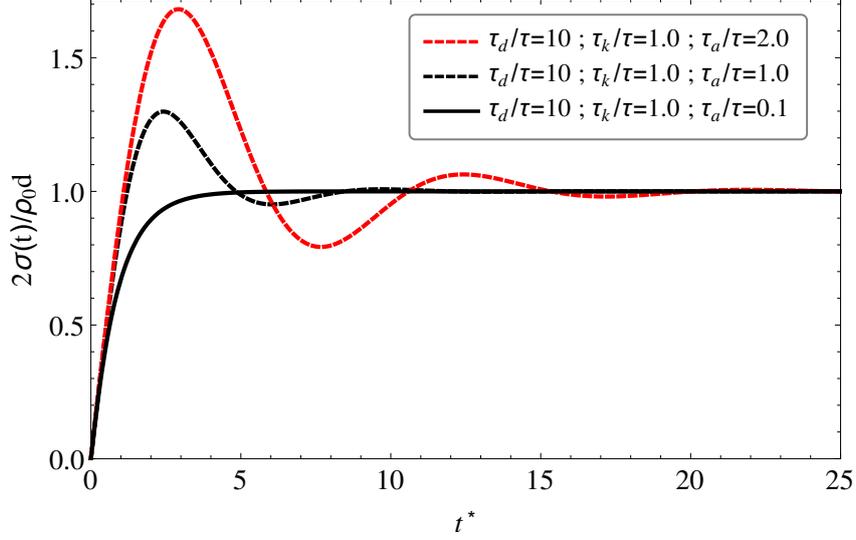


Figura 2.6: Densidade superficial de partículas *vs.*  $t^*$ , ambos em sua forma adimensional, com  $t^* = 4t/\tau_d$ . Três curvas são apresentadas, com a curva sólida para os valores  $\tau_d = 4\tau = 40\tau_\kappa$ , a curva tracejada para  $\tau_d = 4\tau = 4\tau_\kappa$  e a curva pontilhada para  $\tau_d = 20\tau = 4\tau_\kappa$ .

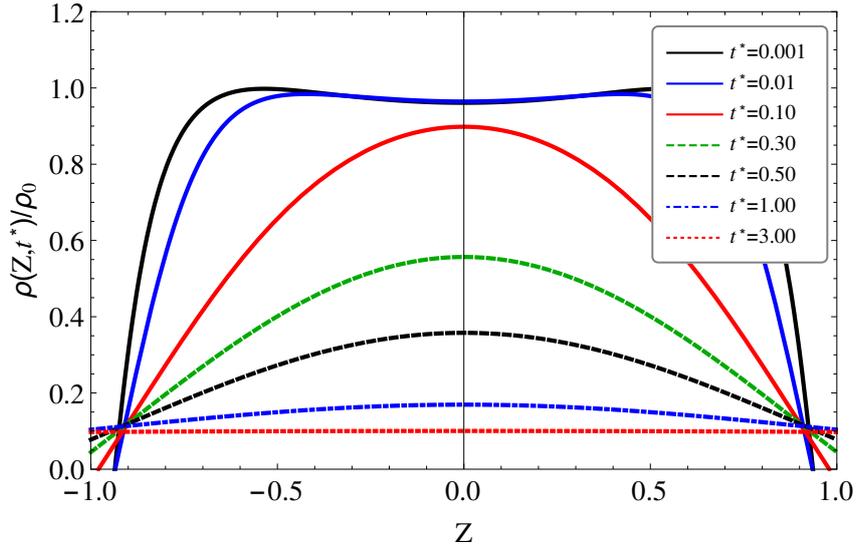


Figura 2.7: Densidade volumétrica de partículas *vs.*  $Z$  para sete tempos  $t^* = 4t/\tau_d$  diferentes. Os tempos característicos são  $\tau_d = 4\tau = 4$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$  e  $\tau_a/\tau = 1.5$ .

Para as três curvas de  $2\sigma/\rho_0d$  *vs.*  $t^*$ , as partículas que se difundem pelo volume e chegam até as superfícies são rapidamente adsorvidas, como mostra o acelerado crescimento inicial no gráfico, até um valor máximo. Quando o tempo de memória é relevante, como é o caso das duas curvas tracejadas, é possível notar, após este máximo inicial, processos de dessorção-adsorção antes que o equilíbrio ocorra. Estes processos ainda são mais evidentes conforme o tempo de memória é maior, como indica a curva vermelha tracejada. Vale lembrar que, parte das partículas adsorvidas ainda podem ter energia suficiente para retornar ao volume, isto é, serem dessorvidas, perdendo parte de sua energia após este processo. Esta situação pode ser observada nestes dois gráficos tracejados pelo decréscimo na densidade de partículas adsorvidas, seguido por um leve crescimento. De modo sucessivo, estas mesmas partículas podem sofrer várias colisões e, conseqüentemente, vários

processos de adsorção-dessorção, que são exibidos pelos gráficos ao conterem mais de um acréscimo seguido por um decréscimo na densidade de partículas adsorvidas. Com isso, este movimento ocorre até que as partículas percam energia suficiente e o equilíbrio seja alcançado, como ocorre por volta de  $t^* = 12$ , para  $\tau_a/\tau = 1.0$  e por volta de  $t^* = 20$ , para  $\tau_a/\tau = 10.0$ .

Por outro lado, a curva sólida considera um tempo de memória pequeno, com  $\tau_a \rightarrow 0$ , de modo que o torna irrelevante no processo de adsorção. Logo, temos uma curva com comportamento semelhante ao caso delta (Figura 2.3), onde não tínhamos um efeito memória associado, como esperado. Em seguida, mesmo que o tempo de memória afete o intervalo de tempo em que o equilíbrio ocorra, todas as curvas tendem a um estado estacionário quando  $t \rightarrow \infty$ .

Por fim, para todas as curvas de  $\rho/\rho_0$  vs.  $Z$ , temos um comportamento semelhante ao descrito para o caso delta (Figura 2.4), em que a distribuição volumétrica de partículas é simétrica em relação ao eixo  $Z = 0.0$ , como esperado. Conforme o tempo avança, o número de partículas próximas às superfícies tende a aumentar, até que todo o eixo  $Z$  alcança o mesmo valor para  $\rho/\rho_0$ , em  $t^* = 3.0$ . Este comportamento semelhante para o volume também é esperado, isto porquê o efeito memória está relacionado ao processo dinâmico que está ocorrendo nas superfícies, não tendo um efeito relevante para o comportamento da densidade de partículas no volume.

## Capítulo 3

# Difusão em Meios Limitados: Meio Modulado

Este capítulo irá descrever os métodos numéricos utilizados para resolver as equações que regem um sistema contendo o fenômeno da difusão, em que o coeficiente de difusão varia de modo periódico no volume. Além disso, o fenômeno da adsorção-dessorção está presente nas superfícies. Para isto, novamente é considerada a equação cinética nas superfícies, como estudada nos capítulos anteriores. No entanto, a equação de difusão é modificada de modo a considerar este coeficiente periódico. É apresentado o método usado para a solução da parte espacial - as diferenças finitas - e um método do tipo Runge-Kutta, usado para resolver a parte temporal. Após esta descrição, o modelo estudado no próximo capítulo é especificado, em conjunto com as condições numéricas que o sistema requer, além da análise de como os regimes difusivos serão investigados no restante deste trabalho.

### 3.1 Método das Linhas

O método das linhas [66–68] é utilizado para resolver problemas envolvendo equações diferenciais parciais (EDP's) no qual, em linhas gerais, consiste em discretizar as variáveis espaciais e manter uma das variáveis contínua, como o tempo, no caso deste trabalho. Sendo assim, a EDP torna-se um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's), analisadas agora como um problema de valor inicial (PVI) e que pode ser resolvido por métodos voltados a este tipo.

Como o modelo a ser caracterizado é regido pela equação da difusão ao longo do volume, cujas condições de contorno são definidas pelas equações cinéticas nas superfícies, a abordagem utilizada para a discretização das variáveis espaciais será o método das diferenças finitas. Logo, substituindo esta forma discreta na EDP, cada ponto no eixo espacial irá conter uma EDO, obtendo um sistema de EDO's para serem avaliadas em um certo tempo. Em seguida, é possível avançar um passo no eixo temporal e repetir o processo de resolução, levando em conta a condição inicial em todos os pontos. Então, a variável temporal é mantida contínua e a equação é resolvida pelo método de Dormand-Prince de 8ª ordem, um método do tipo Runge-Kutta.

### 3.1.1 Método das Diferenças Finitas

A resolução numérica de um sistema físico requer algumas mudanças em seu conjunto de equações, valores iniciais e/ou de contorno que descrevem o sistema. Além disso, o domínio onde o problema é descrito também exige algumas mudanças, para que os métodos computacionais escolhidos possam ser usados.

O método utilizado neste trabalho para resolver a parte espacial do sistema descrito na Seção 3.2 denomina-se **diferenças finitas** [66, 69]. O método exige uma discretização da função contínua,  $f(x)$ , definida por um domínio no qual, para todos os pontos em um certo intervalo  $I$  seja válida a igualdade  $\lim_{x \rightarrow a} f(x) = f(a)$ , em que  $a$  são pontos que pertencem a este intervalo [65]. Esta discretização leva a função contínua a uma função discreta, caracterizada por um conjunto de pontos (vetores) em  $x_i$ , que estão relacionados a um conjunto de pontos em  $f(x_i)$  (ou  $y_i$ ) nos quais, entre estes pontos, não há um valor pré-estabelecido como existia na definição para a função contínua, definida anteriormente. A Figura 3.1 exemplifica uma discretização do domínio de uma função  $f(x) \rightarrow f(x_i)$ , com  $i = 0, \dots, N$  sendo o número de pontos deste domínio.

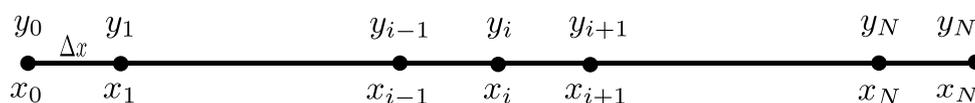


Figura 3.1: Exemplo de um domínio discreto. Cada ponto do vetor  $x_i$ , com  $i = 0, \dots, N$ , receberá um valor  $e$ , conseqüentemente, um  $y_i$  correspondente. Totalizando um domínio discreto com  $N + 1$  pontos e  $N$  espaçamentos  $\Delta x$ .

Com base nisto, se faz sempre necessário escolher quantos pontos  $e$ , conseqüentemente, espaçamentos, o domínio do problema terá. Cada ponto terá um espaçamento  $\Delta x$  em relação ao outro, dado por

$$\Delta x = \frac{x_f - x_0}{N},$$

em que  $x_0$  e  $x_f$  são os pontos inicial e final da região, respectivamente. Se o primeiro começar em zero, então o último terá valor  $N$ , de forma que teremos  $N + 1$  pontos no total. Também é possível acessar um ponto  $x_i$  deste vetor, da seguinte maneira

$$x_i = x_0 + i\Delta x,$$

sendo o ponto seguinte representado por

$$x_{i+1} = x_i + \Delta x.$$

Na segunda etapa desse procedimento de resolução, a aproximação das equações diferenciais em equações algébricas envolve a discretização das derivadas espaciais presentes na equação diferencial. Para isso, faz-se o uso da expansão em série de Taylor [65], de modo a tornar possível estas aproximações.

Considerando a expansão em Taylor para uma função  $f(x)$ , com  $\Delta x = x - x_0$  temos que

$$\begin{aligned} f(x) &= f(x_0) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} \Delta x + \left. \frac{d^2 f}{dx^2} \right|_{x=x_0} \frac{\Delta x^2}{2!} + \left. \frac{d^3 f}{dx^3} \right|_{x=x_0} \frac{\Delta x^3}{3!} + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left. \frac{d^n f}{dx^n} \right|_{x=x_0} \frac{\Delta x^n}{n!}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

ou seja, a função é avaliada em um ponto  $x$  a partir do valor da função em um outro ponto  $x_0$  e de suas derivadas. A expansão acima pode ser reescrita de maneira que seja discretizada, de acordo com o domínio definido na Figura 3.1, de modo que

$$y_{i+1} = y_i + \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_i} (x_{i+1} - x_i) + \left. \frac{d^2y}{dx^2} \right|_{x_i} \frac{(x_{i+1} - x_i)^2}{2!} + \left. \frac{d^3y}{dx^3} \right|_{x_i} \frac{(x_{i+1} - x_i)^3}{3!} + \dots \quad (3.2)$$

A aproximação para a primeira derivada irá truncar a série acima no termo de segunda ordem, restando apenas o termo de ordem zero e ordem um, tornando-se

$$y_{i+1} = y_i + \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_i} (x_{i+1} - x_i),$$

ou, isolando-a para a primeira derivada, temos

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_i} \approx \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} = \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x},$$

denominada **derivada progressiva**.

De modo equivalente, é possível avaliar um ponto anterior do espaço discreto, com base em um posterior. Com isso, a série de Taylor torna-se

$$y_{i-1} = y_i + \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_i} (x_{i-1} - x_i) + \left. \frac{d^2y}{dx^2} \right|_{x_i} \frac{(x_{i-1} - x_i)^2}{2!} + \left. \frac{d^3y}{dx^3} \right|_{x_i} \frac{(x_{i-1} - x_i)^3}{3!} + \dots, \quad (3.3)$$

e a aproximação para a primeira derivada será

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_i} \approx \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} = \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta x},$$

denominada de **derivada regressiva**. Como última opção, também é possível encontrar uma aproximação para a primeira derivada, fazendo a diferença entre as séries dadas pelas expressões (3.2) e (3.3). Esta é denominada **derivada central** e é definida como

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x_i} \approx \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2(x_{i+1} - x_{i-1})} = \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2\Delta x}. \quad (3.4)$$

É interessante ressaltar que, ao fazer essa diferença entre as duas séries, os termos com potência par anulam-se, de forma que a série é truncada no termo de ordem três, diferente do que ocorreu nas derivadas regressiva e progressiva, em que as séries foram truncadas nos termos de ordem dois.

Para a aproximação da segunda derivada, a análise é a mesma feita para encontrar a derivada central, com a diferença de que as séries dadas pelas expressões (3.2) e (3.3) são somadas. Note que os termos de ordem ímpar se anulam e a série também é truncada no termo de ordem três. Desta forma, isolando a expressão encontrada para a derivada segunda, ficamos com

$$\left. \frac{d^2y}{dx^2} \right|_{x_i} \approx \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{(x_{i+1} - x_{i-1})^2} = \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{(\Delta x)^2}.$$

Como se fez necessário truncar a série, que teria infinitos termos, para que seja possível a resolução da equação diferencial via cálculo numérico, toda solução irá carregar

um erro de truncamento, isto é, um erro relacionado à diferença entre a solução obtida numericamente e a solução analítica. Este erro relaciona-se diretamente à ordem do termo em que a série foi truncada, ou seja, de modo geral

$$E(\Delta x) = O(\Delta x^p),$$

em que  $p$  é a ordem do método. O erro total é uma função do  $\Delta x$  utilizado e esta relação indica o quanto o erro diminui conforme o  $\Delta x$  diminuir. Esta relação nos informa que o erro do método será da ordem do termo de ordem mais alta, após a série ser truncada. Podemos notar então, que o erro de truncamento para a derivada progressiva e regressiva é de primeira ordem, já o erro para a derivada central e para a aproximação da segunda derivada é de segunda ordem. Supondo então que, usando um  $\Delta x/2$ , por exemplo, a derivada progressiva (ou regressiva), com  $p = 1$ , nos dará um erro que diminui em um fator  $1/2$ . Porém, usando a derivada central, com  $p = 2$ , o erro irá diminuir em  $1/4$ , sendo duas vezes menor em comparação com as derivadas anteriores. Com isso, consideramos que esta ordem de aproximação mede a taxa de convergência do método.

Temos, portanto, que o método transforma um elemento contínuo, como uma função ou um domínio, em um elemento discreto. No caso do domínio discreto, também o denominamos malha. Desta forma, o processo de resolução da parte espacial de uma equação diferencial que utiliza o método das diferenças finitas deverá seguir às seguintes etapas:

1. Discretizar o espaço em um número  $N + 1$  de pontos, isto é, discretizar o domínio de solução, ou existência da equação. Logo, o espaço terá  $N + 1$  pontos, com  $N$  espaçamentos entre eles;
2. Aproximar as equações diferenciais por equações algébricas em cada ponto do domínio discreto. Além disso, também discretizar os valores iniciais, no caso de um problema de valor inicial (PVI), ou os valores de contorno, no caso de um problema de valor de contorno (PVC);
3. Resolver o sistema de equações algébricas para obter a solução discretizada. Chegamos então em um sistema linear, que pode ser resolvido por técnicas voltadas a este tipo de problema.

### 3.1.2 Método de Dormand-Prince

A parte temporal resolvida numericamente neste trabalho irá utilizar um método da família de métodos Runge-Kutta para a solução de equações diferenciais ordinárias como um problema de valor inicial, o **método de Dormand-Prince** [70], implementado pela biblioteca GSL para a resolução de EDO's [71]. De modo geral, o método é de oitava ordem e requer um sistema  $n$ -dimensional de primeira ordem, do tipo

$$\frac{dy_i(t)}{dt} = f_i(t, y_1(t), \dots, y_n(t)), \quad (3.5)$$

com  $i = 1, \dots, n$ . Desta forma, algumas informações sobre o sistema a ser resolvido é requerida pelo método. De acordo com a expressão (3.5), o lado esquerdo desta equação irá conter a derivada temporal e o lado direito, a função que será discretizada no espaço, sendo contínua no tempo. Se a malha contém  $n$  pontos, então teremos  $n$  expressões do tipo (3.5), isto é, um sistema de EDO's que deve ser resolvido simultaneamente. Em vista

disso, a implementação requer o uso de dois vetores, o primeiro deverá ser preenchido com o sistema de equações diferenciais ordinárias que o método irá resolver no tempo, e o segundo irá armazenar a solução para cada ponto  $i$  da malha. Como os pontos extremos da malha representam os limites para o domínio de existência do problema, os espaços nos extremos de ambos os vetores devem armazenar as condições de contorno. Além disso, o vetor que armazena a solução deve ser iniciado com a condição inicial, uma vez que é a partir desta situação que o problema irá avançar no tempo e o vetor será novamente preenchido com a solução para o tempo em questão. A partir disso, uma vez que o método recebe o número de pontos em que o domínio é discretizado ( $n$ ), o cálculo para o espaçamento entre os pontos ( $\Delta Z$ ), a EDO correspondente a cada ponto deste domínio - armazenadas em um vetor denominado aqui de `Rhs[i]` - e o vetor que contém as soluções para cada  $i$  - denominado aqui de `rho[i]` - preenchido com as condições iniciais do sistema, ele pode avançar um passo temporal e preencher `rho[i]` para este novo tempo e isto sucessivamente até um tempo final.

Trata-se de um método adaptativo em relação ao tempo, ou seja, o método adaptativo irá testar se o passo temporal  $\Delta t$  utilizado é coerente para ser implementado, ou se deve ser diminuído ou aumentado. Isto evita que seja usado um passo muito grande e, conseqüentemente, tenhamos um erro muito grande, ou que seja usado um passo muito pequeno e muitos pontos sejam calculados sem que haja necessidade. Logo, o método adaptativo permite determinar o quão grande este passo deve ser dinamicamente. O espaçamento entre os passos temporais não são iguais, diferentemente do que temos em diferenças finitas. Então, é imposto que, começando com um passo temporal inicial  $dt$ , a solução em um ponto respeite os limites de um erro absoluto,  $err_{abs}$ , em que o erro produzido ao utilizar este  $dt$  não deve ser maior que  $err_{abs}$ . Após, o passo é adaptado para estar dentro destes limites.

Assim sendo, o vetor contendo a solução deve armazenar os elementos vetoriais  $f_i(t, y_i(t))$ , parâmetros), para os argumentos  $(t, y_i(t))$  e os parâmetros definidos para o sistema. Portanto, uma vez que temos a EDP que descreve o problema, suas condições de contorno e inicial, o procedimento para a resolução segue as seguintes etapas:

1. Toda a parte espacial da EDP é discretizada: derivadas, funções e condições de contorno, dependentes da variável espacial;
2. Cada ponto do domínio espacial discreto conterà uma EDO com um problema de valor inicial. Os pontos nos extremos deste domínio conterão as equações referentes às condições de contorno;
3. Levando em conta todos os pontos do domínio espacial, em um certo tempo, temos um sistema de EDO's que é resolvido via integração numérica, em que, para cada ponto, temos uma condição inicial associada. Então, começando em um tempo inicial  $t_i$ , o método adaptativo irá avançar até um tempo final  $t_f$ , com o vetor que contém a solução sendo novamente preenchido a cada passo temporal.

Em vista disso, é possível, daqui em diante, detalhar o modelo proposto e usado no restante deste trabalho. A segunda parte deste capítulo irá especificar como os métodos descritos anteriormente poderão ser usados para a resolução numérica do sistema.

## 3.2 O Modelo

### 3.2.1 Equações de Volume e Superfície

De forma diferente do que consideramos no capítulo anterior, onde tínhamos um coeficiente de difusão constante e uma equação de difusão normal, queremos investigar as consequências de uma difusão que ocorre em um meio modulado e, para isto, o coeficiente de difusão é modificado a fim de caracterizar esta modulação espacial. Dessa maneira,  $D$  torna-se um  $D(z)$  e, como consequência, o coeficiente torna-se uma função que depende do eixo  $z$  e deve ser considerado na derivada espacial da equação da difusão. Apesar deste trabalho levar em conta partículas se difundindo em um meio que contém um líquido isotrópico, mas modulado espacialmente, é possível relacioná-lo com as modulações naturais que ocorrem em alguns tipos de cristais líquidos, por exemplo.

Nos cristais líquidos colestéricos, uma modulação natural ocorre na forma helicoidal, que se repete a cada comprimento medido paralelamente ao eixo da hélice. Nesta estrutura, é possível considerar que há uma superposição contínua de planos, em que cada plano contém moléculas em um ordenamento do tipo nemático. Este ordenamento se modifica a cada plano e o comprimento característico associado a este conjunto de planos nemáticos que irão se repetir é denominado passo da hélice. Por conta da disposição das moléculas nestes planos que se repetem a cada passo, também é considerado que este tipo de cristal líquido é constituído de pseudo camadas. Outro cristal líquido cuja organização apresenta modulação são os cristais líquidos esmétricos. Neste caso, as moléculas se organizam em camadas, possuindo uma ordem posicional de longo alcance ao longo da direção perpendicular a estas camadas [20, 72].

Como discutido na Seção 1.1, é possível que uma determinada amostra de cristal líquido, como os citados anteriormente, por exemplo, possua impurezas [29]. Tais impurezas podem se difundir através da amostra até as paredes, causando alguns efeitos de superfície e, conseqüentemente, no desempenho do dispositivo de cristal líquido. Por outro lado, há também partículas que são propositalmente colocadas na amostra, como os corantes, que auxiliam na melhora do desempenho dos dispositivos. Além disso, estudos recentes têm mostrado que a difusão torna-se mais lenta quando imposta a um material estruturado em camadas [73], enquanto que técnicas tem apresentado que partículas grandes podem se difundir mais rapidamente do que as menor dimensão, em sistemas que apresentam a fase esmétrica [74]. Uma vez que estas partículas estão presentes e podem sofrer processos de difusão e adsorção-dessorção, tendo um processo difusivo que pode ser modificado - de acordo com o tipo de organização do meio enfrentado pelas partículas - e, ao atingir as superfícies, causar efeitos de superfície, o entendimento de como estas dinâmicas ocorrem é de extrema importância. Desse modo, é atribuído ao restante desta seção o detalhamento das equações para o modelo numérico, estudado no restante deste trabalho.

Definiremos, novamente, uma amostra em forma de *slab*, de espessura  $d$ , e superfícies limitantes em  $z = \pm d/2$ , onde partículas neutras podem se difundir através de um líquido isotrópico e serem adsorvidas pelas duas superfícies, sendo que ambas as superfícies são idênticas. Porém, neste capítulo, iremos considerar um líquido modulado espacialmente e, como consequência, o coeficiente de difusão irá variar periodicamente ao longo do volume. Além disso, a dimensão das partículas é considerada como sendo muito menor do que a modulação espacial, de forma que um conjunto de partículas enfrente a mesma intensidade imposta pelo coeficiente de difusão e a difusão possa ser descrita por meio de um modelo contínuo, como abordado pela Seção 1.2.2. Com isso, levando em conta um sistema cartesiano em que apenas a coordenada  $z$  é relevante para a interpretação das

grandezas físicas, as partículas se difundem obedecendo à seguinte equação da difusão

$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ D(z) \frac{\partial \rho(z, t)}{\partial z} \right], \quad (3.6)$$

em que  $\rho(z, t)$  é a densidade de partículas neutras ao longo do volume e  $D(z)$  é a média espacial do coeficiente de difusão, escrito agora como uma função dependente da coordenada  $z$ . Com base nisto, definimos um coeficiente do tipo

$$D(z) = D[1 + \alpha \cos(kz)], \quad (3.7)$$

em que  $D$  é o coeficiente médio de difusão,  $\alpha$  é a amplitude da modulação, que varia no intervalo  $0 \leq \alpha < 1$ , e  $k$  o número de onda que controla o número de voltas, de período  $\pi$ , que o coeficiente de difusão irá realizar ao longo do *slab*. Um esquema ilustrativo deste sistema pode ser visto na figura abaixo:

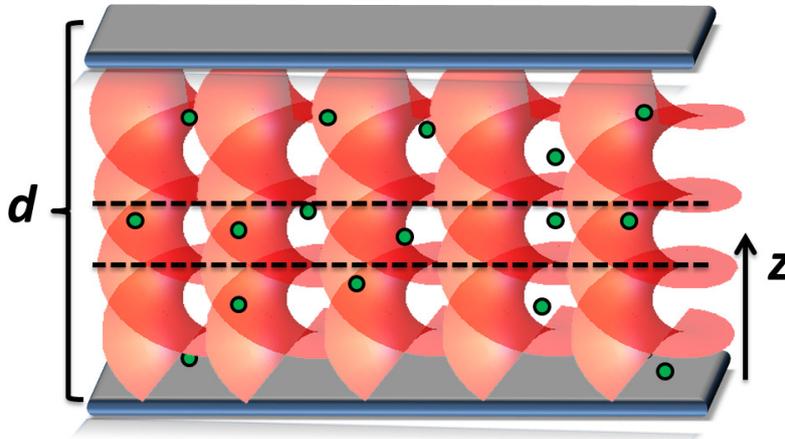


Figura 3.2: Esquema ilustrativo do modelo proposto. O sistema é limitado por duas superfícies, tendo espessura total  $d$ . Entre as duas superfícies, as intensidades do coeficiente de difusão periódico são representadas em vermelho e ao longo da direção  $z$ , sendo possível notar uma volta de período  $\pi$ , entre ambas as linhas tracejadas. Além disso, as partículas se difundindo através do meio até as superfícies são representadas pelos círculos em verde.

Para a dinâmica nas superfícies, novamente usaremos os conceitos abordados na Seção 1.2.4 deste trabalho. Com isso, para este modelo, usaremos a mesma expressão analisada na Seção 2.1, reescrita aqui como

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \kappa \rho(\pm d/2, t) - \int_0^t \mathcal{S}(t-t') \sigma(t') dt', \quad (3.8)$$

com  $\sigma(t)$  sendo a densidade de partículas adsorvidas, o parâmetro  $\kappa$  conectado com a taxa de adsorção e  $\mathcal{S}(t)$  a função que rege o processo de dessorção.

Após estas definições, é possível especificar as condições de contorno e iniciais do problema. Como o objetivo deste trabalho é estudar como o espalhamento das partículas ocorre quando impomos um meio com modulação e com superfícies adsorventes, temos que considerar uma condição inicial que nos permita estudar a difusão neste estado transiente, para que também seja possível estudar os respectivos regimes difusivos deste

processo. Com isso, uma condição do tipo Delta de Dirac é considerada, uma vez que esta é frequentemente usada para descrever o comportamento difusivo transiente [53, 62]. Experimentalmente, esta condição está de acordo com sistemas cuja distribuição de partículas é controlada por algum mecanismo que regule sua liberação ou por meio de uma adição pontual de partículas em uma posição específica [75, 76]. No contexto dos cristais líquidos, um filme fino esmétrico ou colestérico pode ser desenvolvido, com modulação perpendicular às superfícies, cuja orientação do cristal líquido pode ser controlada por um campo magnético externo [77]. As partículas que irão se difundir podem, então, ser adicionadas com uma micropipeta, por exemplo.

Desse modo, consideramos  $\rho(z, t = 0) = \rho_0 \delta(z)$ , com  $\rho_0$  sendo a densidade inicial de partículas e  $\delta(z)$  a função Delta de Dirac [78]. Nesta condição inicial para o volume, temos que todas as partículas estão no centro da amostra ( $z = 0.0$ ) e ao longo do plano  $xy$ . Consideramos também que esta condição é simétrica em relação ao centro da amostra. Além disso, a condição inicial associada a equação nas superfícies será  $\sigma(t = 0) = 0$ , ou seja, inicialmente não há processos de adsorção-desorção ocorrendo nas duas superfícies. Para  $t > 0$ , o processo de difusão irá ocorrer e as partículas irão se mover através do volume, em direção às paredes.

Outra condição que deve ser satisfeita, também para este modelo, é a conservação do número de partículas a todo instante de tempo. Reescrevendo-a, temos

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

em que, aplicando a derivada em relação ao tempo em ambos os lados da equação, também implica que

$$D(z) \frac{\partial \rho(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=\pm d/2} = \mp \frac{d\sigma(t)}{dt}. \quad (3.10)$$

A equação acima nos informa que a variabilidade espacial do fluxo de partículas em ambas as superfícies deve ser igual à variação temporal da densidade de partículas nestas superfícies, isto é, o número de partículas deve ser conservado. A Eqs. (3.6-3.10) irão descrever todo o sistema especificado neste capítulo, sendo possível, daqui em diante, analisar seu processo de implementação numérica.

Da mesma forma como foi descrito na Seção 3.1.1, consideramos uma malha contendo  $n_z$  pontos, cujo espaçamento entre eles é constante e calculado da seguinte maneira

$$\Delta Z = \frac{d}{(n_z - 1)}, \quad (3.11)$$

agora descritos ao longo da direção  $z$ , onde o problema é caracterizado. Visto que o domínio de existência foi discretizado, é necessário reescrever a equação da difusão de modo a torná-la adimensional. Para isto, uma vez que o intervalo de existência é  $-d/2 \leq z \leq d/2$ , também é válido que  $-1 \leq 2z/d \leq 1$ . Definindo  $Z = 2z/d$ , o intervalo agora escrito na forma adimensional torna-se  $-1 \leq Z \leq 1$ . Usando  $z = Zd/2$  em (3.6), a equação pode ser reescrita como

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t^*} = \frac{\partial}{\partial Z} \left\{ [1 + \alpha \cos(\bar{k}Z)] \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial Z} \right\}, \quad (3.12)$$

onde foi possível realizar as substituições  $\bar{\rho} = \rho/\rho_0$ ,  $\bar{k} = kd/2$ ,  $t^* = 4t/\tau_d$ ,  $\tau_d = d^2/D$  (tempo de difusão do sistema), e  $D(z)$  como na expressão (3.7). Explicitando a derivada

especial, a equação torna-se

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t^*} = [1 + \alpha \cos(\bar{k}Z)] \frac{\partial^2 \bar{\rho}}{\partial Z^2} - \bar{k}\alpha \sin(\bar{k}Z) \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial Z}. \quad (3.13)$$

Para aplicar a primeira parte do método das linhas, devemos discretizar a parte espacial desta EDP, via diferenças finitas. A discretização é aplicada nas funções dependentes da variável  $Z$  e nas derivadas espaciais de primeira e segunda ordem, utilizando a derivada central como visto em 3.1.1. A Eq. (3.13) torna-se

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt^*} = [1 + \alpha \cos(\bar{k}Z_i)] \frac{\rho_{i+1} - 2\rho_i + \rho_{i-1}}{(\Delta Z)^2} - \bar{k}\alpha \sin(\bar{k}Z_i) \frac{\rho_{i+1} - \rho_{i-1}}{2\Delta Z}, \quad (3.14)$$

com  $\Delta Z$  calculado como na expressão (3.11). É importante ressaltar que, para  $\bar{k} = 0$ , isto é, quando não tem nenhuma oscilação no meio, devemos fazer  $\alpha = 0.0$  para toda simulação. Isto pois o coeficiente de difusão efetivo deve ser o mesmo para todos os valores de  $\bar{k}$  quando consideramos todo o intervalo espacial, assegurando que ele tenha valor  $D$ , na média. Desta forma, a Eq. (3.14) é a equação diferencial ordinária para cada ponto  $Z_i$  do volume no domínio de solução. Como se trata de EDO's, todas devem ter uma condição inicial associada. Como explicado anteriormente, a condição inicial no volume será  $\rho(z, t = 0) = \rho_0 \delta(z)$ , descrita numericamente no final desta seção em conjunto com a condição inicial nas superfícies.

Para a análise da equação que vai reger a dinâmica nas superfícies, novamente é necessário analisá-la em dois casos, dependendo da expressão usada para  $\mathcal{S}(t)$ , em (3.8). Quando  $\mathcal{S}(t) = \delta(t/\tau)/\tau^2$  - expressão ligada à adsorção química, em que o parâmetro de dessorção é  $\tau$  - a integral na Eq. (3.8) é resolvida e a expressão reescrita, de modo adimensional, como segue

$$\left[ \frac{4\tau}{\tau_d} \frac{d\bar{\sigma}}{dt^*} - \frac{\tau}{\tau_k} \bar{\rho} + \bar{\sigma} = 0 \right]_{Z=\pm 1}, \quad (3.15)$$

com  $\bar{\sigma} = 2\sigma/d\rho_0$  e  $\tau_k = d/2\kappa$  (tempo de adsorção do sistema). Já no caso em que consideramos  $\mathcal{S}(t) = 1/(\tau\tau_a)e^{(-t/\tau_a)}$  - expressão ligada à adsorção física e que representa um efeito memória, em que  $\tau_a$  é o parâmetro relacionado ao tempo de memória do sistema - a integral na Eq. (3.8) é resolvida e a expressão reescrita, de modo adimensional, como segue

$$\left[ \frac{16}{\tau_d^2} \frac{d^2 \bar{\sigma}}{dt^{*2}} - \frac{4}{\tau_d \tau_k} \frac{d\bar{\rho}}{dt^*} + \frac{4}{\tau_d \tau_a} \frac{d\bar{\sigma}}{dt^*} - \frac{\bar{\rho}}{\tau_k \tau_a} + \frac{\bar{\sigma}}{\tau \tau_a} \right]_{Z=\pm 1} = 0. \quad (3.16)$$

Neste caso, a derivada segunda aparece devido à aplicação da derivada temporal em ambos os lados da Eq. (3.8).

Introduzindo uma variável auxiliar  $\bar{\sigma}_t = \partial \bar{\sigma} / \partial t$ , de modo que tenhamos apenas derivadas de primeira ordem em (3.16), a condição de contorno pode ser reescrita como

$$\left[ \frac{16}{\tau_d^2} \frac{d\bar{\sigma}_t}{dt^*} - \frac{4}{\tau_d \tau_k} \frac{d\bar{\rho}}{dt^*} + \frac{4}{\tau_d \tau_a} \bar{\sigma}_t - \frac{\bar{\rho}}{\tau_k \tau_a} + \frac{\bar{\sigma}}{\tau \tau_a} \right]_{Z=\pm 1} = 0.$$

Além disso, a derivada temporal de  $\bar{\rho}$ , dada como na Eq. (3.12), é substituída na expressão acima, a fim de retirar sua dependência temporal na equação. Com isso, as condições de contorno são divididas em

$$\frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial t^*} = \bar{\sigma}_t \quad (3.17)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\sigma}_t}{dt^*} &= \frac{\tau_d^2}{16} \left\{ \frac{4}{\tau_d \tau_k} \left[ (1 + \alpha \cos(\bar{k}Z_i)) \left( \frac{\rho_{i+1} - 2\rho_i + \rho_{i-1}}{(\Delta Z)^2} \right) - \bar{k}\alpha \sin(\bar{k}Z_i) \left( \frac{\rho_{i+1} - \rho_{i-1}}{2\Delta Z} \right) \right] \right\} + \\ &- \frac{\tau_d^2}{16} \left\{ \frac{4\bar{\sigma}_t}{\tau_d \tau_a} - \frac{\rho_i}{\tau_k \tau_a} + \frac{\bar{\sigma}}{\tau \tau_a} \right\}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Vale ressaltar que o uso da derivada central nas extremidades do contorno é possível pois pontos de extrapolação nos dois extremos são implementados. Considerando a expressão (3.18), se estivermos lidando com a superfície em  $Z = -1$ , é necessário um ponto de extrapolação para o valor de  $\rho_{i-1}$  e, na superfície  $Z = +1$ , é necessário um ponto de extrapolação para o valor de  $\rho_{i+1}$ .

Para definir este ponto, é levado em conta a Eq. (3.10), de modo a reescrevê-la substituindo a primeira derivada espacial em  $\rho(Z, t^*)$  pela derivada central, como na expressão (3.4). Desta forma, ficamos com

$$\left( \frac{\rho_{i+1} - \rho_{i-1}}{2\Delta Z} \right) \left[ 1 + \alpha \cos(\bar{k}Z_i) \right] \Big|_{Z=\pm 1} = \mp \frac{d\bar{\sigma}}{dt}.$$

Chamando este ponto de  $\rho_{ext}$  e usando a condição dada pela Eq. (3.17), temos que

$$\rho_{ext}(Z = \pm 1) = \rho_{i\mp 1} - \frac{2\Delta Z \bar{\sigma}_t(Z_i = \pm 1)}{(1 + \alpha \cos(\bar{k}Z_i = \pm 1))},$$

que deve ser substituído na Eq. (3.18), dependendo da superfície considerada. Note que o ponto de extrapolação é substituído na primeira e segunda derivada de  $\bar{\rho}$ , de modo que, para  $Z_i = -1$ , ficamos com

$$\frac{d\rho}{dZ} \Big|_{Z_i=-1} = \frac{\rho_{i+1} - \rho_{ext}}{2\Delta Z} \text{ e } \frac{d^2\rho}{dZ^2} = \frac{\rho_{i+1} - 2\rho_i + \rho_{ext}}{(\Delta Z)^2}, \quad (3.19)$$

e as condições de contorno para este ponto tornam-se

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t^*} = \sigma_t \quad (3.20)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\sigma}_t}{dt^*} \Big|_{Z_i=-1} &= \frac{\tau_d^2}{16} \left\{ \frac{4}{\tau_d \tau_k} \left[ (1 + \alpha \cos(\bar{k}Z_i)) \frac{d^2\rho}{dZ^2} - \bar{k}\alpha \sin(\bar{k}Z_i) \frac{d\rho}{dZ} \right] \right\} + \\ &- \frac{\tau_d^2}{16} \left\{ \frac{4\bar{\sigma}_t(Z_i)}{\tau_d \tau_a} - \frac{\rho(Z_i)}{\tau_k \tau_a} + \frac{\bar{\sigma}(Z_i)}{\tau \tau_a} \right\}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Para  $Z_i = +1$ , ficamos com

$$\frac{d\rho}{dZ} \Big|_{Z_i=+1} = \frac{\rho_{ext} - \rho_{i-1}}{2\Delta Z} \text{ e } \frac{d^2\rho}{dZ^2} = \frac{\rho_{ext} - 2\rho_i + \rho_{i-1}}{(\Delta Z)^2}, \quad (3.22)$$

e as condições de contorno para este ponto tornam-se

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\sigma}_t}{dt^*} \Big|_{Z_i=+1} &= \frac{\tau_d^2}{16} \left\{ \frac{4}{\tau_d \tau_k} \left[ (1 + \alpha \cos(\bar{k}Z_i)) \frac{d^2\rho}{dZ^2} - \bar{k}\alpha \sin(\bar{k}Z_i) \frac{d\rho}{dZ} \right] \right\} + \\ &- \frac{\tau_d^2}{16} \left\{ \frac{4\bar{\sigma}_t(Z_i)}{\tau_d \tau_a} - \frac{\rho(Z_i)}{\tau_k \tau_a} + \frac{\bar{\sigma}(Z_i)}{\tau \tau_a} \right\} \end{aligned} \quad (3.23)$$

e

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t^*} = \sigma_t. \quad (3.24)$$

Como último passo na mudança das equações utilizadas, a expressão para a conservação do número de partículas também é reescrita de forma adimensional, tornando-se

$$2\bar{\sigma} + \int_{-1}^1 \bar{\rho} dZ = 2. \quad (3.25)$$

Como visto na Seção 3.1.2, o vetor `rho[i]` irá armazenar as duas soluções de superfície ( $\bar{\sigma}(Z_i = \pm 1)$ ) e as do volume ( $\bar{\rho}(Z_i)$ ) para todo ponto  $Z_i$  correspondente. Além disso, como temos uma variável auxiliar que dividiu a condição de contorno em duas equações, esta variável também precisa ser armazenada. Em razão disso, o vetor será organizado da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \text{rho}[0] &= \bar{\sigma}(Z_i = -1) \\ \text{rho}[1] &= \bar{\sigma}_t(Z_i = -1) \\ \text{rho}[2] \dots \text{rho}[nz+1] &= \bar{\rho}(Z_i) \\ \text{rho}[nz+2] &= \bar{\sigma}_t(Z_i = +1) \\ \text{rho}[nz+3] &= \bar{\sigma}(Z_i = +1) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Reescrevendo a Eq. (3.25) em termos de uma soma vetorial, considerando um vetor como organizado em (3.26), temos

$$\bar{\sigma}_{i=0} + \bar{\sigma}_{i=nz+3} + \sum_{i=2}^{nz+1} \bar{\rho}_i \Delta Z = 2, \quad (3.27)$$

ou seja, a soma do valor nas posições extremas do vetor (solução nas duas superfícies) com as posições referentes aos pontos de volume da malha (solução em cada ponto do volume) deverá ser igual a dois.

Levando em conta o vetor como em (3.26), a equação discretizada para a conservação do número de partículas como em (3.27) e que o problema se inicia em  $t = 0.0$ , preencher o vetor para este tempo é escolher qual o tipo de condição inicial o sistema terá, sendo possível, daqui em diante, detalhar como as condições iniciais, como descritas anteriormente, são implementadas. A fim de entender como o vetor será inicializado para representar a condição inicial do tipo delta, como descrita anteriormente, vamos considerar uma malha com  $n_z = 501$  pontos e, com isso,  $\Delta Z = 2/(nz - 1) = 4 \times 10^{-3}$  e `rho[nz + 4] = rho[505]`. Supondo uma condição homogênea, isto é, em que todo eixo de solução contenha o mesmo número de partículas, em  $t = 0.0$ , este vetor deve ser preenchido com o mesmo valor em todos os lugares relacionados ao volume do espaço de solução e com zero nas extremidades. Isto porquê os pontos extremos deste vetor guarda a solução para as superfícies e, em  $t = 0.0$ , ainda não há um processo dinâmico ocorrendo nas paredes. Com isso, o vetor solução é inicializado como

$$\text{rho}[505] = [0, 0, 1, 1, 1, \dots, 1, 1, 1, 1, 1, \dots, 1, 1, 1, 0, 0]. \quad (3.28)$$

De outra forma, se quisermos impor, em  $t = 0.0$ , uma condição do tipo delta, queremos simular que todas as partículas estejam em um único ponto e, conseqüentemente, ocupando um único espaço deste vetor, mesma situação na qual a função Delta de Dirac tem valor em apenas um ponto do domínio, sendo nula no restante do eixo  $z$ . Deste modo,

apenas o espaço central desse vetor é preenchido com o número máximo - respeitando a conservação do número de partículas - e os espaços restantes tem valor zero. Esta condição é escolhida e, com isso, o problema é inicializado com uma condição inicial do tipo delta, dada a seguir

$$\mathbf{rho}[505] = [0, 0, 0, 0, 0, \dots, 0, 0, 500, 0, 0, \dots, 0, 0, 0, 0, 0]. \quad (3.29)$$

Note que as expressões (3.28) e (3.29) satisfazem (3.27), como esperado <sup>1</sup>.

Como as duas equações que descrevem as condições de contorno foram divididas em quatro equações que devem ser satisfeitas simultaneamente, o vetor que armazena estas equações deve ter dois espaços reservados para (3.20) e (3.21), referentes à superfície  $Z = -1$  - primeiro e segundo lugar do vetor - e dois espaços referentes à superfície  $Z = +1$  - penúltimo e último lugar do vetor - reservados para (3.23) e (3.24). Desta forma, agora temos as condições iniciais  $\bar{\sigma}(0) = 0$  e  $\bar{\sigma}_t(0) = 0$  associadas a cada superfície. Os espaços restantes são ocupados pelas EDO's referentes a cada ponto do volume, dadas pela Eq. (3.14) para cada  $Z_i$ . A condição inicial associada a cada ponto se mantém, sendo  $\bar{\rho}(Z_i, 0) = \rho_0 \delta(Z)$ .

Uma vez que as condições iniciais de volume e superfícies foram dadas, o vetor que armazena o sistema de EDO's a ser resolvido,  $\mathbf{Rhs}[i]$ , pode ser preenchido da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \mathbf{Rhs}[0] &= \text{Equação (3.20)} \\ \mathbf{Rhs}[1] &= \text{Equação (3.21)} \\ \mathbf{Rhs}[2] &= \text{Equação (3.14) para } Z = -1, \text{ usando as derivadas como em (3.19)} \\ \mathbf{Rhs}[3] \dots \mathbf{Rhs}[nz] &= \text{Equação (3.14)} \\ \mathbf{Rhs}[nz+1] &= \text{Equação (3.14) para } Z = +1, \text{ usando as derivadas como em (3.22)} \\ \mathbf{Rhs}[nz+2] &= \text{Equação (3.23)} \\ \mathbf{Rhs}[nz+3] &= \text{Equação (3.24)} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Desta forma, é possível ir para a segunda parte da resolução pelo método das linhas, em que este sistema é resolvido via método de Dormand-Prince, implementado pela biblioteca GSL, como um problema de valor inicial que deverá receber o vetor  $\mathbf{rho}[i]$  inicializado respeitando as condições descritas anteriormente para uma condição do tipo delta, além do vetor  $\mathbf{Rhs}[i]$  que contém o sistema de EDO's a ser resolvido, com  $nz + 4$  equações e os parâmetros específicos para o sistema. Em nosso problema, estes parâmetros envolvem os tempos característicos (tempo de difusão, tempo de adsorção, tempo de desorção e tempo de memória), a frequência espacial e a amplitude de modulação. Em todas as simulações analisadas no próximo capítulo, o número de pontos do domínio discreto é  $n_z = 500$ , o passo temporal inicial é  $dt^* = 1 \times 10^{-6}$  e o limite do erro absoluto é  $err_{abs} = 10^{-9}$ , em que a conservação do número de partículas é calculada a cada passo temporal, a fim de assegurar a consistência do método [79].

### 3.2.2 Dinâmica de Espalhamento

A difusividade do sistema, isto é, a capacidade que as partículas tem de se difundir, está relacionada com a maneira como estas partículas se espalham, sendo frequentemente

---

<sup>1</sup>É possível que o cálculo numérico para a conservação do número de partículas não seja exatamente dois, mas ficar em torno de dois, isto devido aos números empregados no calculo computacional sofrerem aproximações de ponto flutuante.

estudada por meio da análise do deslocamento quadrático médio (ou variância). Desta forma, esta medida indica como a distribuição de partículas está se modificando, como discutido na Seção 1.2.3. Em uma análise inicial e considerando os modelos propostos por este trabalho (Seções 2.1 e 3.2), podemos separar a difusão destas partículas em três regimes.

O primeiro regime é aquele que acontece no momento em que as partículas iniciam o processo de espalhamento em direção às superfícies, mas ainda não há partículas adsorvidas. Nesta situação, considerando o modelo para um meio sem modulação (Capítulo 2), temos uma difusão "pura", isto é, sem outros processos envolvidos, e o deslocamento quadrático médio é uma função linear com o tempo, como esperado [55]. Este regime é o primeiro que ocorre, por um período de tempo muito breve e, após, o movimento das partículas se encaminha para o segundo regime. Esta segunda situação ocorre enquanto ainda há difusão de partículas no volume, mas existem partículas que também estão sendo adsorvidas pelas superfícies, ou seja, existe difusão em conjunto com adsorção. Isto acontece por um período de tempo muito maior que o primeiro regime. Neste caso, a difusão é desacelerada pela dinâmica nas superfícies e mais lenta que no caso onde tínhamos apenas o fenômeno da difusão [35].

O terceiro regime acontece na situação em que a dinâmica de espalhamento sofre maior influência pelo processo de adsorção-dessorção - pois as partículas retornam ao volume devido à dessorção - do que pelo processo difusivo devido ao espalhamento inicial das partículas. Após esta terceira situação, considerando os modelos discutidos neste trabalho, é esperado que o sistema se encaminhe para o estado de equilíbrio.

Em vista disso, um espalhamento que ocorre em um sistema confinado por superfícies adsorventes já é responsável por tornar a difusão mais lenta que a normal e fazer com que o deslocamento quadrático médio não seja mais uma função linear com o tempo. Se somado a esta situação, tivermos um meio modulado espacialmente, o processo de espalhamento e, conseqüentemente, o regime difusivo, serão influenciados pela difusão através do meio modulado em conjunto com a dinâmica de adsorção-dessorção nas superfícies. Logo, queremos investigar qual é o efeito deste último conjunto de fatores quando mudamos os parâmetros que controla a modulação, isto é, quando alteramos a frequência espacial e amplitude de modulação.

Considerando o modelo proposto por 3.2.1 e com o objetivo de estudar a influencia da modulação espacial em conjunto com a adsorção no espalhamento inicial das partículas, dados pelo primeiro e segundo regime, como explicados anteriormente, o comportamento do deslocamento quadrático médio em relação ao tempo, para este intervalo de tempo inicial de interesse, deve ser estudado. Uma vez que o cálculo do deslocamento quadrático médio é feito numericamente, teremos uma curva de  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  para todo o intervalo de tempo, de  $t_i = 0.0$  até um tempo final  $t_f$ . O comportamento deste gráfico nos retorna uma medida dinâmica para o sistema. Um crescimento desta curva indica que a distribuição está abrindo, isto é, partículas estão se espalhando através do volume, em direção às superfícies. Por outro lado, se um decréscimo ocorre, a região da curva começa a diminuir e representa o fechamento da distribuição. Neste segundo caso, as partículas estão voltando para o meio, por exemplo, por estarem sendo dessorvidas pelas superfícies.

Diante disso, para que o espalhamento inicial seja analisado, isto é, o intervalo de tempo inicial em que as partículas estão se espalhando pelo volume e atingindo as superfícies, podemos coletar os dados da curva  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  até o ponto onde a curva começar a indicar que está se encaminhando para o terceiro regime e descartar os pontos restantes. Deste modo, estamos analisando apenas o intervalo de tempo correspondente à abertura

da curva de distribuição de partículas, assim sendo, enquanto houver partículas se difundindo em direção às superfícies. Por essa razão, é necessário analisar a função discretizada que irá calcular o deslocamento quadrático médio específica para o modelo descrito neste capítulo, além de detalhar como será construído o critério para coletar apenas os dados do intervalo de tempo que contém o espalhamento inicial. Ambos serão descritos no restante desta seção.

Da definição do cálculo do deslocamento quadrático médio [58], temos que

$$\begin{aligned}\langle (Z - \langle Z \rangle)^2 \rangle &= \int_{-1}^1 \left( Z - \int_{-1}^1 Z \bar{\rho}(Z, t^*) dZ \right)^2 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ \\ &= \int_{-1}^1 Z^2 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ - \left( 2 - \int_{-1}^1 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ \right) \left( \int_{-1}^1 Z \bar{\rho}(Z, t^*) dZ \right)^2\end{aligned}\quad (3.31)$$

Considerando uma distribuição normalizada para todos os os tempos, temos que

$$\int_{-1}^1 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ = 1,$$

e a expressão dada pela Eq. (3.31) torna-se

$$\begin{aligned}\langle (Z - \langle Z \rangle)^2 \rangle &= \langle Z^2 \rangle - \langle Z \rangle^2 \\ &= \int_{-1}^1 Z^2 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ - \left( \int_{-1}^1 Z \bar{\rho}(Z, t^*) dZ \right)^2,\end{aligned}$$

em que

$$\langle Z^2 \rangle = \int_{-1}^1 Z^2 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ$$

e

$$\langle Z \rangle^2 = \left( \int_{-1}^1 Z \bar{\rho}(Z, t^*) dZ \right)^2.$$

De modo geral, é possível reescrever o lado direito da Eq (3.31) da seguinte maneira

$$\langle Z \rangle^2 - (2 - S(t^*)) \langle Z \rangle^2, \quad (3.32)$$

com  $S(t^*) = \int_{-1}^1 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ$ . Quando a distribuição não é normalizada para todos os tempos, esta integral não é unitária e devemos considerar outro tipo de expressão para validar o cálculo do deslocamento quadrático médio. No modelo considerado neste capítulo, as partículas podem sofrer adsorção nas superfícies, de modo que a distribuição volumétrica de partículas não é normalizada para todos os tempos. Nesta situação, o valor do deslocamento quadrático médio deve também levar em conta a contribuição superficial, dada pela densidade superficial de partículas. A Eq. (3.25) nos dá a conservação do número de partículas em todo o sistema. Reescrevendo-a e isolando a integral no espaço, temos

$$\int_{-1}^1 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ = 2(1 - \bar{\sigma}(t^*)),$$

de modo que a expressão (3.32), levando em conta esta nova contribuição para  $S(t^*)$ , torna-se

$$\langle Z \rangle^2 - (2\bar{\sigma}(t^*)) \langle Z \rangle^2,$$

e o deslocamento quadrático médio, para o modelo considerado neste trabalho [79], é calculado pela seguinte expressão

$$(\Delta Z)^2 = \int_{-1}^1 Z^2 \bar{\rho}(Z, t^*) dZ - 2\bar{\sigma}(t^*) \left( \int_{-1}^1 Z \bar{\rho}(Z, t^*) dZ \right)^2,$$

ou, de modo discreto,

$$(\Delta Z)^2 = \sum_{i=2}^{n_z+1} Z_i Z_i \bar{\rho}_i \Delta Z - \left( 2 - \sum_{i=2}^{n_z+1} \bar{\rho}_i \Delta Z \right) \left( \sum_{i=2}^{n_z+1} Z_i \bar{\rho}_i \Delta Z \right) \left( \sum_{i=2}^{n_z+1} Z_i \bar{\rho}_i \Delta Z \right).$$

Com o cálculo do deslocamento quadrático médio como realizado pela expressão acima, é possível investigar o gráfico de  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  e os regimes difusivos de acordo com cada conjunto de parâmetros escolhido. Em seguida, é possível criar um algoritmo que tenha um critério de parada para coletar apenas os dados referentes ao espalhamento inicial de interesse, como discutido anteriormente. Este algoritmo segue às seguintes etapas:

1. Realiza uma interpolação nos dados que irão gerar o gráfico de  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$ . Dois exemplos podem ser vistos na Figura 3.3, onde renomeamos  $(\Delta Z)^2$  de  $f(t)$  e  $t^*$  de  $t$ ;
2. Aplica a segunda derivada na expressão resultante da interpolação, com o objetivo de achar o primeiro ponto na curva de  $f(t)$  vs.  $t$  em que há uma mudança de concavidade.
3. Encontra este ponto de máximo e filtra apenas os dados de  $f(t)$  vs.  $t$  até este ponto. As retas em preto e vermelho, na Figura 3.3, ilustram onde se encontra este ponto de parada para cada conjunto de dados e respectiva curva;
4. Ajusta a curva resultante deste conjunto inicial de dados como uma lei de potência do tipo  $a * t^b$ , para que o regime difusivo possa ser investigado a partir do valor de  $b$ , de acordo com o que foi descrito na Seção 1.2.3;
5. Este mesmo critério é utilizado para todos os conjuntos de parâmetros analisados no Capítulo 4.

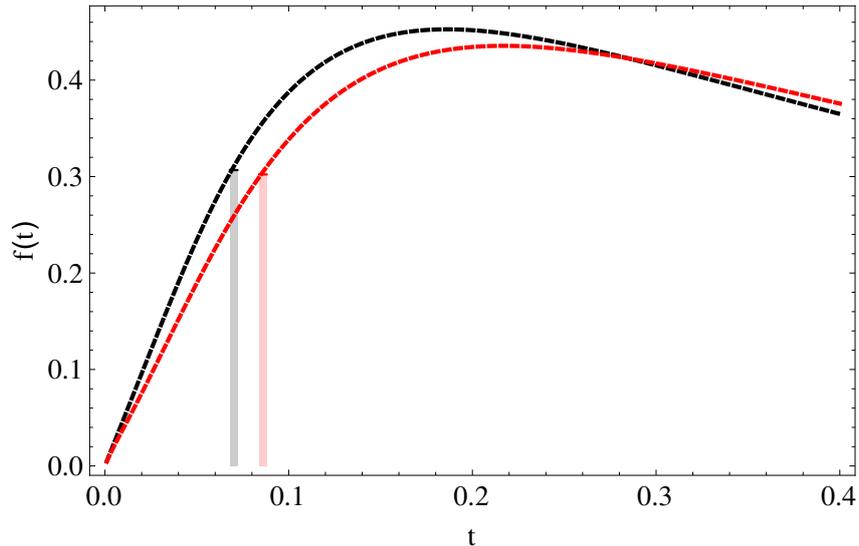


Figura 3.3: Deslocamento quadrático médio  $f(t)$  vs.  $t$  para  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\alpha = 0.2$  (curva em vermelho) e para  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\alpha = 0.0$  (curva em preto). Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 1.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$  e  $\tau_a/\tau = 10.0$ . As retas verticais em vermelho e preto indicam o ponto de parada para o critério utilizado no cálculo do regime difusivo para as respectivas curvas.

É importante reiterar que, como temos, em  $t^* = 0.0$ , todas as partículas concentradas no ponto central  $Z = 0.0$ , o regime difusivo que caracteriza o movimento das partículas no meio sem modulação, do centro até atingirem as superfícies, mas sem sofrerem processos de adsorção-dessorção, é um regime de difusão normal. Por outro lado, para tempos iniciais em que já ocorra este fenômeno de superfície, o regime difusivo torna-se mais lento que o normal devido à presença de superfícies adsorventes e, conseqüentemente, da dinâmica acontecendo nestas superfícies. Desta forma, o mesmo critério para coletar os dados da curva  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  deste intervalo de tempo inicial de interesse é usado para as situações sem modulação -  $\bar{k} = 0$  e  $\alpha = 0.0$  - e com modulação -  $\bar{k} \neq 0$  e  $\alpha \neq 0.0$  - de modo que a diferença no comportamento difusivo, quando consideramos um meio modulado, será consequência direta da modulação em conjunto com a adsorção, e não apenas das superfícies adsorventes.

Realizados estes procedimentos para todos os conjuntos de parâmetros apresentados no Capítulo 4, será possível a investigação dos regimes difusivos resultantes do modelo proposto por este capítulo, feita no restante deste trabalho.

# Capítulo 4

## Análise dos Resultados

Este capítulo irá abranger a análise dos resultados provenientes do modelo proposto no capítulo anterior. Primeiramente, é realizada uma análise da influência da modulação espacial nas densidades volumétrica e superficial quando modificamos os tempos característicos do sistema - tempos relacionados à difusão, adsorção, dessorção e ao efeito memória. Além disso, é exibido o comportamento das densidades quando dois parâmetros são modificados no coeficiente de difusão, a frequência espacial e a amplitude de modulação. A segunda parte deste capítulo é voltada à investigação do tipo de regime difusivo associado ao espalhamento que ocorre nos tempos iniciais deste processo. Para isto, o deslocamento quadrático médio é analisado a fim de relacionar qual tipo de regime difusivo está regendo o sistema, dependendo do conjunto de parâmetros implementados.

### 4.1 Densidade Volumétrica e Superficial

#### 4.1.1 Comportamento em Relação aos Tempos Característicos

Iniciaremos a interpretação dos resultados pela análise das densidades volumétrica ( $\bar{\rho}(Z, t^*)$ ) e superficial ( $\bar{\sigma}(t^*)$ ) resultantes do sistema descrito em 3.2. As partículas começam o processo difusivo em  $t^* = 0.0$ , em que, nas proximidades deste tempo ( $t^* \sim 0$ ), a concentração de partículas é muito alta em  $Z = 0.0$ , onde temos  $\bar{\rho}(Z, t^* = 0) = \rho_0 \delta(Z)$ . Desta forma, como estudado em 1.2.2, a alta concentração de partículas, em comparação com o restante do meio, irá fazer com que estas partículas se difundam rapidamente em direção às superfícies, regiões nas extremidades onde o processo de adsorção-dessorção irá ocorrer. Como estamos lidando com um meio modulado, imposto pelo coeficiente de difusão, todo o sistema irá enfrentar um valor para este coeficiente que irá variar de acordo com a região ao longo de  $Z$ , gerando assim algumas desigualdades na dinâmica do sistema, analisadas a seguir.

Levando em conta as características citadas, a partir de  $t^* = 0.0$ , é possível investigar a densidade volumétrica de partículas ao longo do eixo  $Z$  para vários  $t^*$  posteriores e, também, a densidade superficial de partículas em função de  $t^*$ . Em ambos os casos, nesta primeira análise, consideramos valores diferentes para os tempos característicos do problema. O tempo de difusão ( $\tau_d$ ), de adsorção ( $\tau_k$ ) e de memória ( $\tau_a$ ) são reescalados em relação ao tempo de dessorção ( $\tau$ ) e interpretados como discutido nos Capítulos 1 e 2.

O primeiro gráfico da Figura 4.1 mostra o comportamento de  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  vs.  $Z$ , para  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Para  $t^* = 0.10$ , a maioria das partículas se encontram nas proximidades de  $Z = 0.0$  e há poucas partículas próximas às superfícies.

Porém, para  $t^* = 0.3, 0.5$  e  $1.00$  já ocorre um rápido aumento das partículas em  $Z = \pm 1.0$  e, para  $t^* = 2.00$ , todo o volume passa a ter uma homogeneidade no número de partículas. Além disso, é possível observar pequenas oscilações nas curvas de distribuição, resultantes da modulação imposta pelo coeficiente de difusão ao longo de  $Z$ , como exibe a curva para  $t^* = 0.3$ , diferindo consideravelmente de quando não tínhamos um meio modulado (Figura 2.6), para este mesmo tempo.

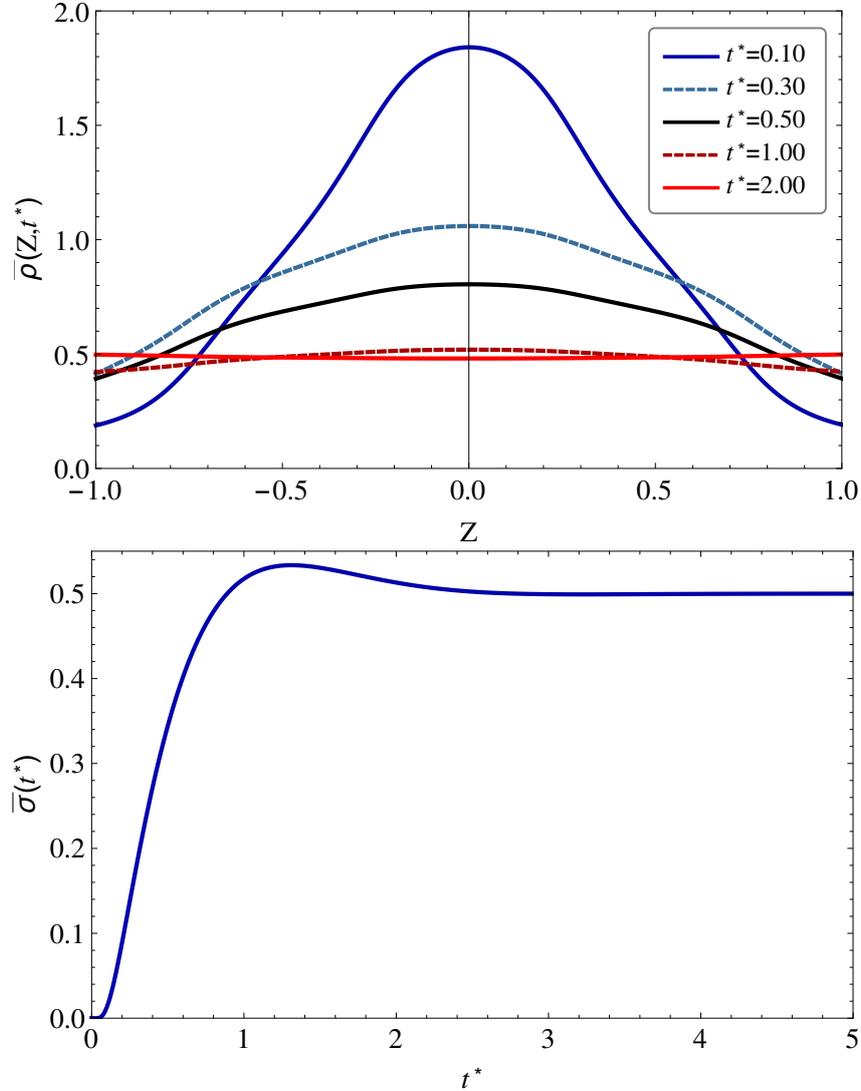


Figura 4.1: Densidade volumétrica *vs.*  $Z$  para múltiplos valores de  $t^*$  e densidade superficial *vs.*  $t^*$ , respectivamente. Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . A frequência espacial e amplitude de modulação são  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\alpha = 0.2$ , respectivamente.

Logo, o processo de difusão ocorre através do meio modulado e as partículas chegam às superfícies, onde passam pelo processo de adsorção-dessorção, até que o equilíbrio é alcançado, em torno de  $t^* \approx 3$ , como pode ser observado pelo segundo gráfico de 4.1, onde  $\bar{\sigma}(t^*)$  *vs.*  $t^*$  é apresentado. Uma rápida redução no valor da densidade volumétrica é acompanhada por um rápido aumento na densidade superficial. Neste caso, as partículas que se difundem chegam às superfícies e são adsorvidas rapidamente, como indica a acelerada ascendência inicial no segundo gráfico, até que um máximo é atingido e, após,

um declínio, indicando a desorção de algumas partículas. Em seguida, o equilíbrio é alcançado e a curva tende a um valor constante.

O segundo conjunto de gráficos apresentados, Figura 4.2, considera  $\tau_d/\tau = 4.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$  e  $\tau_a/\tau = 1.5$ , com os mesmos valores para a frequência espacial e amplitude de modulação de 4.1,  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\alpha = 0.2$ , respectivamente.

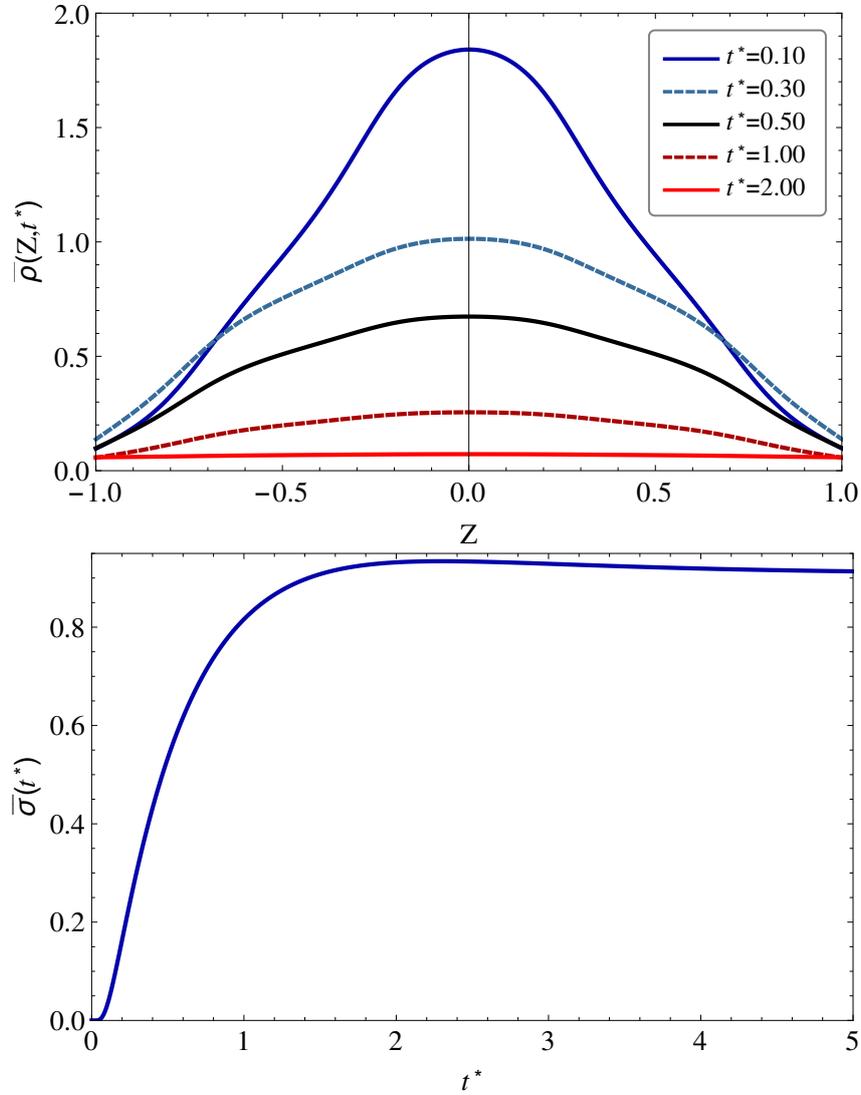


Figura 4.2: Densidade volumétrica para múltiplos valores de  $t^*$  e densidade superficial *vs.*  $t^*$ , respectivamente. Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 4.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$  e  $\tau_a/\tau = 1.5$ . A frequência espacial e amplitude de modulação são  $\bar{k} = 4\pi$ ,  $\alpha = 0.2$ , respectivamente.

Para o gráfico de  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  *vs.*  $Z$ , como temos um tempo de adsorção menor que faz com que mais partículas sejam adsorvidas, fica ainda mais notável a modulação que ocorre em ao longo de  $Z$ , como exibem as curvas para  $t^* = 0.3$  e  $t^* = 0.5$ , por exemplo. Com isso, conforme as partículas enfrentam diferentes intensidades de modulação, de acordo com o local onde se espalham ao longo de  $Z$ , um aumento ou diminuição na densidade superficial de partículas ocorre, até que o equilíbrio também é alcançado, por volta de  $t^* \approx 2$ . Simultaneamente, um crescente acúmulo de partículas ocorre nas superfícies. No segundo gráfico, nota-se que praticamente todas as partículas são adsorvidas, consequência de considerar um tempo de adsorção ainda menor. Também, próximo a  $t^* = 2$ , um declínio

na curva de  $\bar{\sigma}(t^*)$  vs.  $t^*$  ocorre, indicando a dessorção de algumas partículas, até que um valor constante é atingido, também por volta de  $t^* = 3$ . Vale ressaltar que esta dessorção, antes de atingir o equilíbrio, é consequência direta do efeito memória, caracterizado por  $\tau_a$ . Experimentalmente, uma curva de adsorção como a representada no segundo gráfico de 4.1 é característica em processos mistos envolvendo adsorção física e química [32–35, 80].

Nos casos exibidos acima para a densidade volumétrica de partículas, é possível notar a diferença que as curvas apresentam quando impostas a um meio modulado espacialmente, quando comparadas ao caso sem modulação, como na Figura 2.7. Todas as curvas de  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  vs.  $Z$  apresentaram pequenas oscilações, que dependem dos valores escolhidos para a amplitude e a frequência espacial no coeficiente de difusão. Por outro lado, para a densidade superficial, o meio modulado não causou diferenças significativas em seu comportamento, quando consideramos  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\alpha = 0.2$ . Quando comparado ao caso sem modulação, Figuras 2.3 e 2.6, ambos exibem o mesmo comportamento geral, compatível com sistemas que levam em conta um processo misto com adsorção química e adsorção física nas superfícies. Com isso, um melhor entendimento do quão afetado o sistema será, de acordo com o coeficiente difusivo escolhido, é realizado alterando alguns parâmetros presentes no coeficiente, isto é, o número de oscilações, relacionadas à frequência espacial  $\bar{k}$ , e o valor da amplitude  $\alpha$ , analisados a seguir.

#### 4.1.2 Comportamento em Relação à Frequência e Amplitude

Retomando a função relacionada ao coeficiente de difusão, como discutida na Seção 3.2, temos que  $D(Z) = D[1 + \alpha \cos(\bar{k}Z)]$ , ou seja, alterar o valor de  $\bar{k}$  e/ou  $\alpha$  irá alterar o valor do coeficiente difusivo no qual as partículas estarão sujeitas ao longo de  $Z$ . Como consequência, a dinâmica relacionada à densidade volumétrica e superficial de partículas pode ser alterada. Dando início pela análise do efeito nas densidades volumétrica e superficial, quando mudamos o valor da frequência espacial, é importante ressaltar que aumentar o valor de  $\bar{k}$  representa aumentar o número de oscilações impostas pelo coeficiente de difusão, isto é, conforme a frequência aumenta, as partículas terão que enfrentar variações na intensidade do coeficiente difusivo em regiões cada vez menores, ao longo do eixo  $Z$ . A Figura 4.3 mostra  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  vs.  $Z$  para  $t^* = 0.1$  e  $\bar{\sigma}(t^*)$  vs.  $t^*$ , considerando  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ ,  $\tau_a/\tau = 1.0$  e amplitude  $\alpha = 0.4$ . Três curvas são exibidas, levando em conta valores pares para  $\bar{k}$ , em que  $\bar{k} = 4\pi$ ,  $\bar{k} = 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ .

Na região central da distribuição, o gráfico para  $\bar{k} = 0\pi$  exibe um valor mais baixo que os demais, o que se inverte nas extremidades, onde tem o valor mais alto. Isto indica que, para o meio sem modulação, o espalhamento das partículas ocorre mais rapidamente, quando comparado a  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$  e, conseqüentemente, mais partículas chegam às superfícies quando temos  $\bar{k} = 0\pi$ , em  $t^* = 0.1$ . Este comportamento se difere para o meio com modulação, como mostrado nos casos de  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , onde o centro da curva de distribuição tem maior valor, sendo menor nas extremidades. Com isso, nota-se que o meio modulado impõe uma maior dificuldade na difusão destas partículas ao longo de  $Z$  [79].

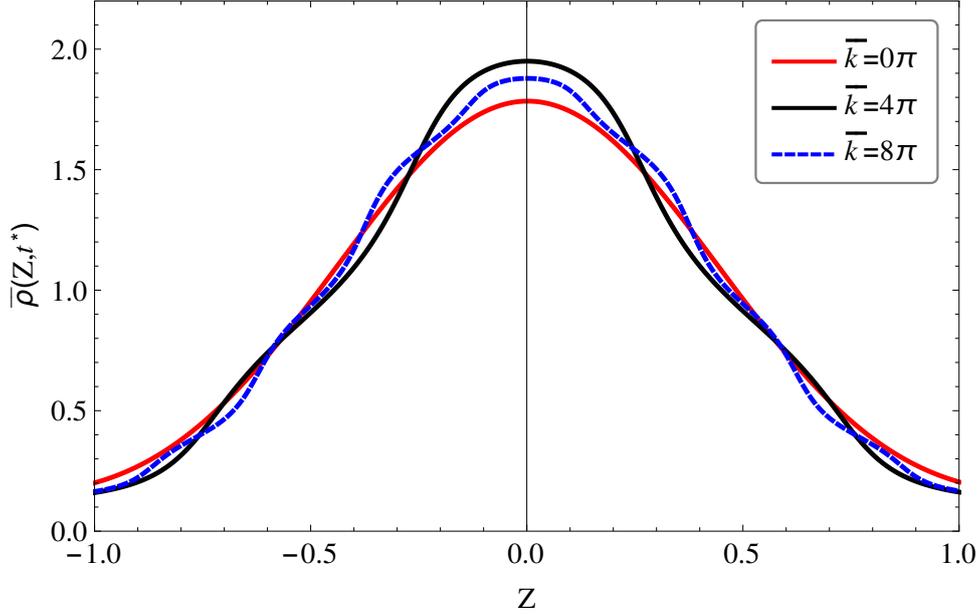


Figura 4.3: Densidade volumétrica *vs.*  $Z$  em  $t^* = 0.1$  para valores pares de  $\bar{k}$ , com  $\bar{k} = 4\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude  $\alpha = 0.4$ .

Analisando apenas os casos em que  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , é possível notar que, para valores próximos ao centro da distribuição, aproximadamente quando  $-0.25 < Z < 0.25$ , a curva para  $\bar{k} = 4\pi$  apresenta uma densidade volumétrica de partículas maior do que para  $\bar{k} = 8\pi$ . Isto se deve ao fato da variação da intensidade imposta pelo coeficiente de difusão ser diferente em cada caso, neste intervalo. Conforme mostra os gráficos de  $D(Z)/D$  *vs.*  $Z$ , Figura 4.4, em todo este intervalo nas proximidades do centro,  $D(Z)/D$  começa com um valor máximo e que decresce conforme avança em  $\pm Z$ . No gráfico à direita da Figura 4.4 é possível observar melhor a diferença nas intensidades de  $D(Z)/D$ , para  $-0.25 < Z < 0.25$ . Para  $\bar{k} = 8\pi$ , o coeficiente de difusão sofre um crescimento neste intervalo, após o decréscimo inicial, o que não acontece quando  $\bar{k} = 4\pi$ , que apenas decresce. Como consequência, considerando apenas este intervalo inicial, o coeficiente difusivo é, na média, maior para  $\bar{k} = 8\pi$ , fazendo com que as partículas que enfrentam uma frequência espacial  $\bar{k} = 4\pi$  tem maior dificuldade no espalhamento inicial do que aquelas que enfrentam  $\bar{k} = 8\pi$ . Logo,  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  é mais alto para  $\bar{k} = 4\pi$  nas proximidades deste intervalo, isto é, existem mais partículas que ainda não se difundiram para outros pontos do eixo  $Z$ , em  $t^* = 0.1$ .

A densidade de partículas nas extremidades, para ambas as frequências analisadas, tendem a um mesmo valor, em  $t^* = 0.1$ . Pelo gráfico à esquerda da Figura 4.4, é possível notar que a intensidade de  $D(Z)/D$  é cada vez maior próximo às superfícies, para os dois casos. Com isso, por mais que no centro da distribuição o valor de  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  seja mais baixo para  $\bar{k} = 8\pi$ , as partículas enfrentam o dobro de oscilações no coeficiente de difusão, até alcançarem as extremidades. Diante disso, ocorre uma difusão mais rápida para  $\bar{k} = 8\pi$ , em  $Z = 0.0$ , mas que encontra mais oscilações ao longo do volume. Já próximo às superfícies, ambas as frequências impõem um coeficiente difusivo que acelera a difusão. Este conjunto de fatores que tornam a difusão mais rápida ou mais lenta, para ambas as frequências, aparentam fazer com que o número de partículas que alcançam as extremidades, neste tempo, tende a ser praticamente idêntico para as duas situações.

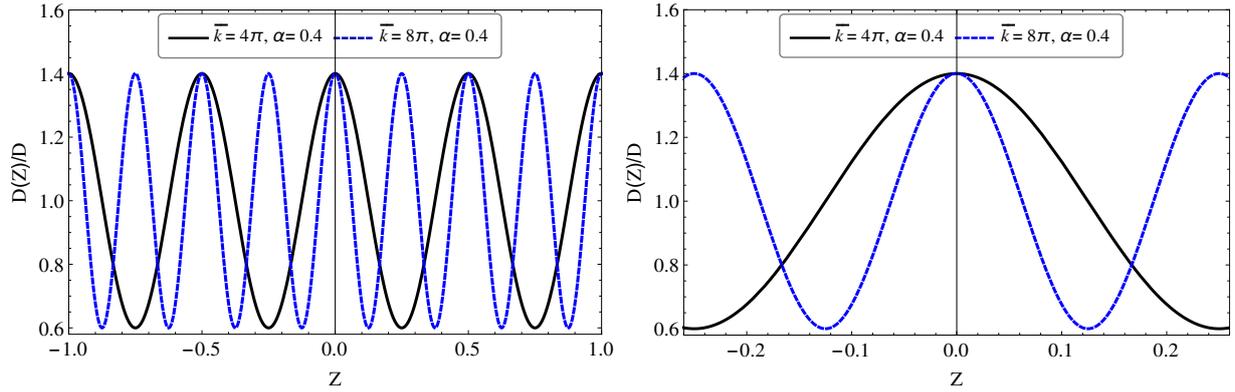


Figura 4.4: Coeficiente de difusão  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para as frequências  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$  e amplitude  $\alpha = 0.4$ . À esquerda, temos todo o intervalo considerado em  $Z$  e, à direita, o intervalo nas proximidades do ponto central.

Em seguida, observando o processo de adsorção, para estes mesmos parâmetros, como mostra o gráfico da Figura 4.5, nota-se que as três curvas têm comportamentos praticamente idênticos, de modo que a existência ou mudança na frequência espacial no coeficiente de difusão, para  $\alpha = 0.4$ , não tem influência significativa no processo de adsorção.

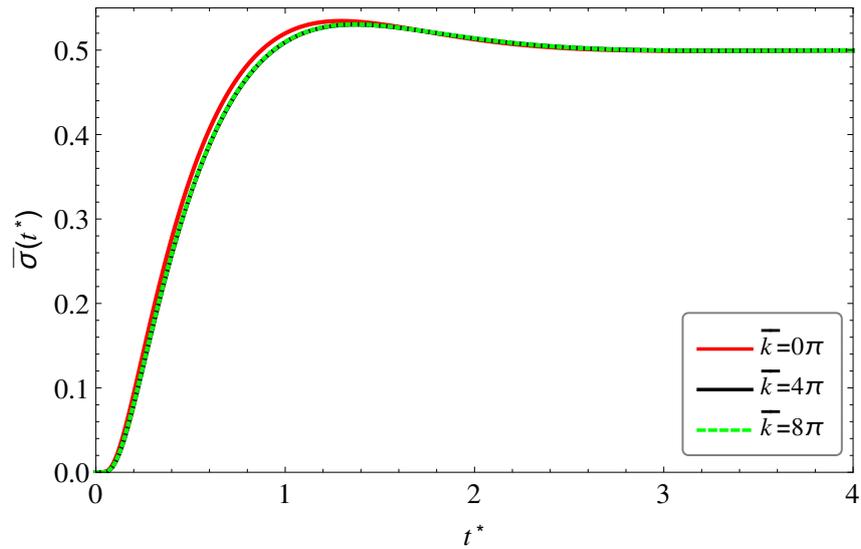


Figura 4.5: Densidade superficial vs.  $t^*$  para  $\bar{k} = 4\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude  $\alpha = 0.4$ .

Analisando agora para valores pares e ímpares da frequência espacial, a Figura 4.6 mostra  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  vs.  $Z$  para  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , mas agora considerando  $\alpha = 0.6$ . O primeiro gráfico exibe as curvas para  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$  e também para o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . O segundo gráfico exibe valores menores para a frequência, com  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$  e também para  $\bar{k} = 0\pi$ . Ambos os gráficos são exibidos para  $t^* = 0.1$ .

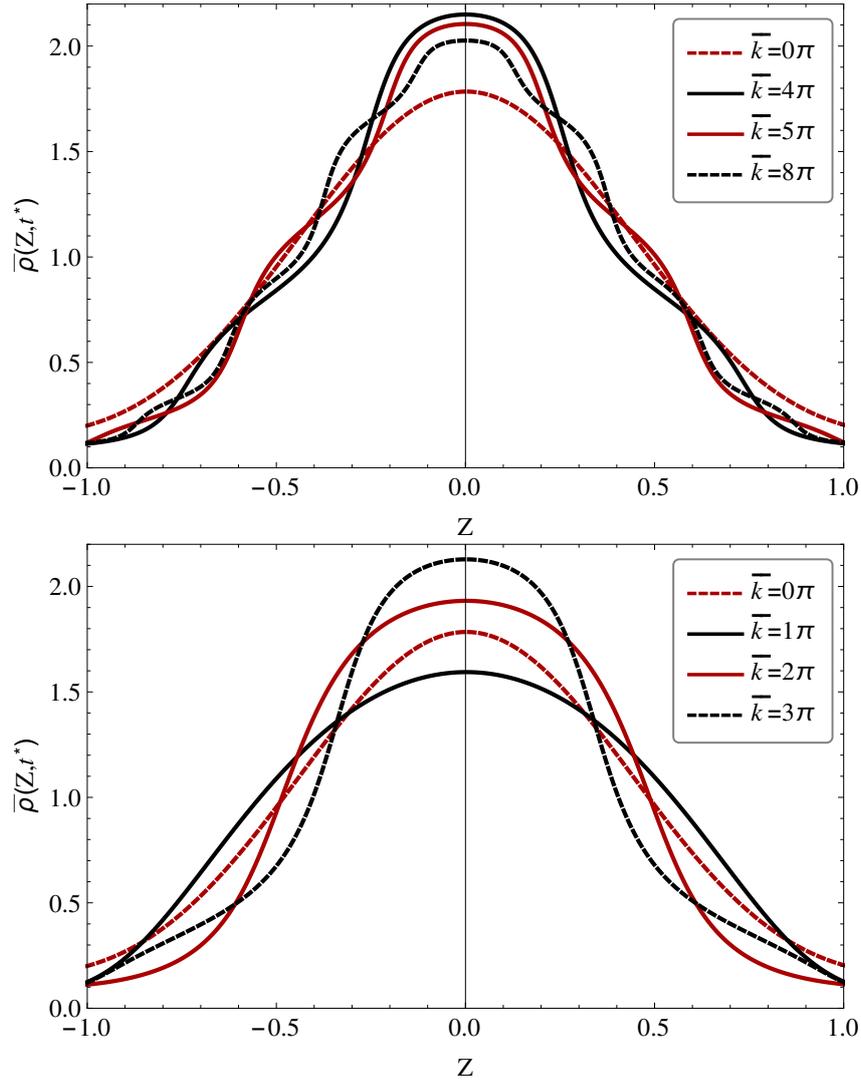


Figura 4.6: Densidade volumétrica *vs.*  $Z$  em  $t^* = 0.1$  para valores pares e ímpares de  $\bar{k}$ . No primeiro gráfico,  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . No segundo gráfico,  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos para ambos os gráficos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude  $\alpha = 0.6$ .

De modo geral, é possível notar que as curvas de distribuição tornam-se mais moduladas conforme o número de oscilações impostas pelo coeficiente difusivo aumenta, ou seja, as partículas enfrentam a variação da intensidade de  $D(Z)/D$  em pontos cada vez mais próximos ao longo de  $Z$  e, com isso, se difundem mais rápido ou mais lentamente em intervalos de  $Z$  cada vez menores. Esta diferença de comportamento pode ser vista quando olhamos as curvas para  $\bar{k} = 3\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , por exemplo.

Considerando apenas  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 5\pi$ , os gráficos da Figura 4.7 mostram o comportamento de  $D(Z)/D$  *vs.*  $Z$  para estes dois valores de frequência espacial, sendo o gráfico à direita exibido para um intervalo menor, a partir do ponto central.

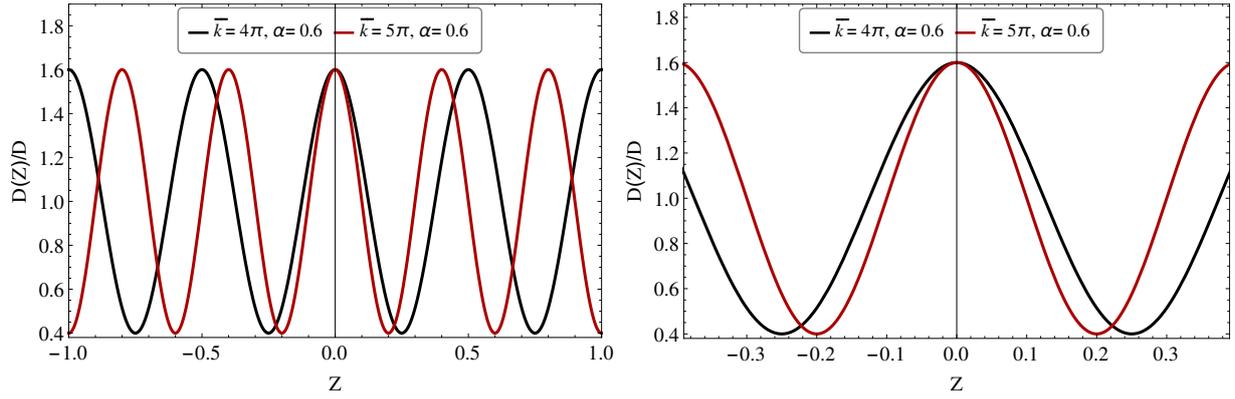


Figura 4.7: Coeficiente de difusão  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para as frequências  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 5\pi$  e amplitude  $\alpha = 0.4$ . À esquerda, temos todo o intervalo considerado em  $Z$  e, à direita, o intervalo nas proximidades do ponto central.

O comportamento do coeficiente de difusão para  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 5\pi$  apresenta semelhanças, isto é, tem valor máximo no ponto central e que decresce conforme o eixo avança para  $Z = \pm 1$ . Neste intervalo inicial, ambos passam pelo seu valor mínimo e, após, ocorre um acréscimo em  $D(Z)/D$ . Porém, é possível observar que o segundo crescimento começa antes e é cada vez maior para  $\bar{k} = 5\pi$ , isto é, o coeficiente difusivo é, na média, maior para  $\bar{k} = 5\pi$  neste intervalo e as partículas conseguem se difundir mais rapidamente para este valor de frequência. Isto é refletido no primeiro gráfico da Figura 4.6 onde, nas proximidades de  $Z = 0.0$ , a densidade volumétrica de partículas é maior quando  $\bar{k} = 4\pi$  do que quando  $\bar{k} = 5\pi$  e, conseqüentemente, o espalhamento inicial é mais atrasado para  $\bar{k} = 4\pi$ , em  $t^* = 0.1$ .

A densidade de partículas em  $Z = \pm 1$  aparenta alcançar o mesmo valor para as três maiores e três menores frequências analisadas, como exibem os gráficos da Figura 4.8, onde são exibidos os comportamentos de  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  vs.  $Z$  para os mesmos parâmetros da Figura 4.6, mas considerando um intervalo menor, nas proximidades da extremidade positiva  $Z = 1.0$ .

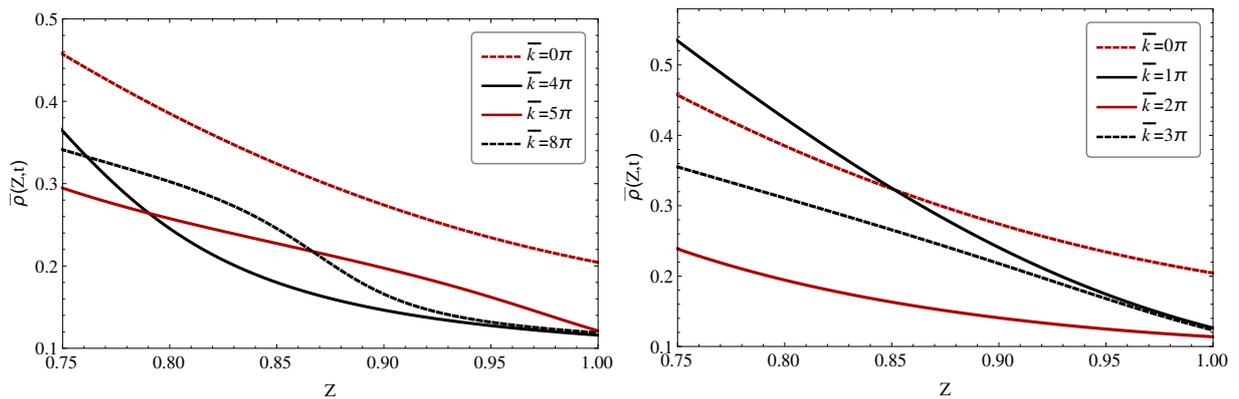


Figura 4.8: Densidade volumétrica vs.  $Z$ , em  $t^* = 0.1$ , considerando um intervalo próximo a extremidade  $Z = +1.0$ . No gráfico à esquerda, temos  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . No gráfico à direita, temos  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos para ambos os gráficos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude  $\alpha = 0.6$ .

Comparando  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 5\pi$  a partir do gráfico à esquerda da Figura 4.7, temos duas

diferenças ocorrendo ao longo de  $Z$  para o coeficiente difusivo. Primeiramente, mesmo que o espalhamento a partir do centro seja mais rápido para  $\bar{k} = 5\pi$ , as partículas irão enfrentar uma oscilação a mais até chegarem às superfícies. Além disso, o valor de  $D(Z)/Z$  próximo a  $Z = \pm 1$  para  $\bar{k} = 5\pi$  tende a ser cada vez menor - a difusão é desacelerada perto das paredes - já para  $\bar{k} = 4\pi$  o valor de  $D(Z)/Z$  é cada vez maior - a difusão é acelerada perto das paredes. Desta forma, este conjunto de fatores somados aparentam fazer com que o número de partículas que alcançam as superfícies, neste tempo, seja praticamente idêntico para ambas as frequências, como exibe o gráfico à esquerda da Figura 4.8.

Em segunda análise, considerando o caso em que as partículas enfrentam uma única modulação, exibido no segundo gráfico da Figura 4.6,  $\bar{k} = 1\pi$  tem um comportamento para o coeficiente de difusão diferente dos demais. A Figura 4.9 ilustra este comportamento de  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para três valores de amplitude,  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . O caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ , também é exibido. Para esta situação,  $D(Z)/D$  terá um único máximo em  $Z = 0.0$  e que decresce conforme as partículas caminham para as extremidades. É possível observar também que  $D(Z)/D$  para  $\bar{k} = 1\pi$  torna-se cada vez menor em relação a  $\bar{k} = 0\pi$ , a partir dos pontos  $Z \approx \pm 0.5$ . Como consequência, quando comparado ao caso sem modulação,  $\bar{k} = 1\pi$  tem o centro da distribuição com um valor mais baixo para  $\bar{\rho}(Z, t^*)$ , decorrente do valor do coeficiente difusivo ser mais alto neste intervalo inicial, ocasionando uma difusão mais rápida no centro da distribuição. Por outro lado, a partir de  $Z = \pm 0.4$ , a densidade de partículas é maior para  $\bar{k} = 1\pi$ , sendo menor próximo às extremidades. Este segundo comportamento é consequência do valor de  $D(Z)/D$  para  $\bar{k} = 1\pi$  ser cada vez menor, fazendo com que a difusão das partículas se torne cada vez mais lenta e mais partículas permaneçam ao longo do volume e, conseqüentemente, existam menos partículas que conseguiram chegar em  $Z = \pm 1.0$ , quando  $t^* = 0.1$ , como exibe o gráfico à direita da Figura 4.8 [79].

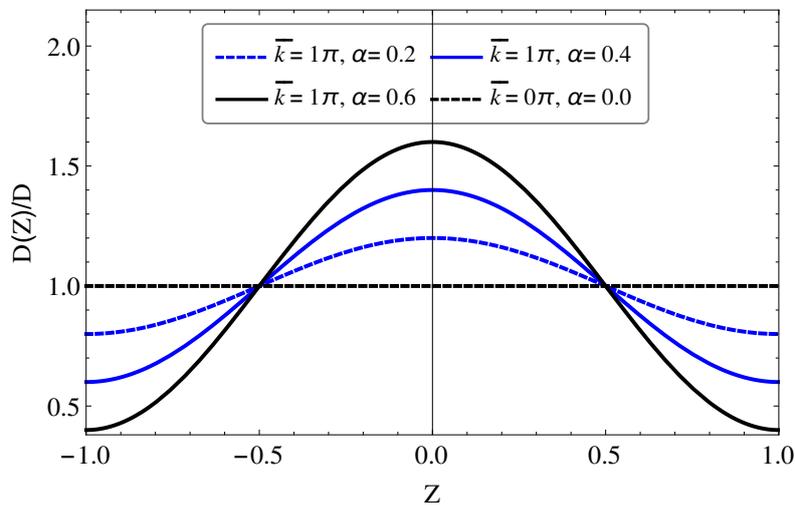


Figura 4.9: Coeficiente de difusão  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . O caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ , também é exibido.

Para analisar a densidade superficial de partículas para todos esses valores de frequência, os gráficos da Figura 4.10 mostram  $\bar{\sigma}(t^*)$  vs.  $t^*$  para os maiores valores de frequência espacial, à esquerda, e para os menores valores, à direita. Novamente, os tempos característicos para ambos os gráficos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude  $\alpha = 0.6$ . Para tempos iniciais, todas as curvas que levam em conta modulação alcançaram o máximo em um valor menor do que no caso sem modulação, ou seja, a modulação

imposta pelo meio faz com que menos partículas cheguem às superfícies e, conseqüentemente, sejam adsorvidas antes que o equilíbrio seja atingido. Uma maior diferença em  $\bar{\sigma}(t^*)$ , antes do equilíbrio, ocorre entre  $\bar{k} = 0$  e  $\bar{k} = 1\pi$ . Nesta situação, o caso para uma única modulação apresenta uma curva de adsorção consideravelmente menor do que o caso sem modulação, ou seja, quando as partículas enfrentam um coeficiente difusivo que torna a difusão cada vez mais lenta conforme as partículas avançam no espaço, sem que haja regiões em que a difusão é mais rápida novamente, é quando temos menos partículas adsorvidas nos tempos iniciais [79]. Em seguida, todas as curvas alcançam o mesmo valor de equilíbrio.

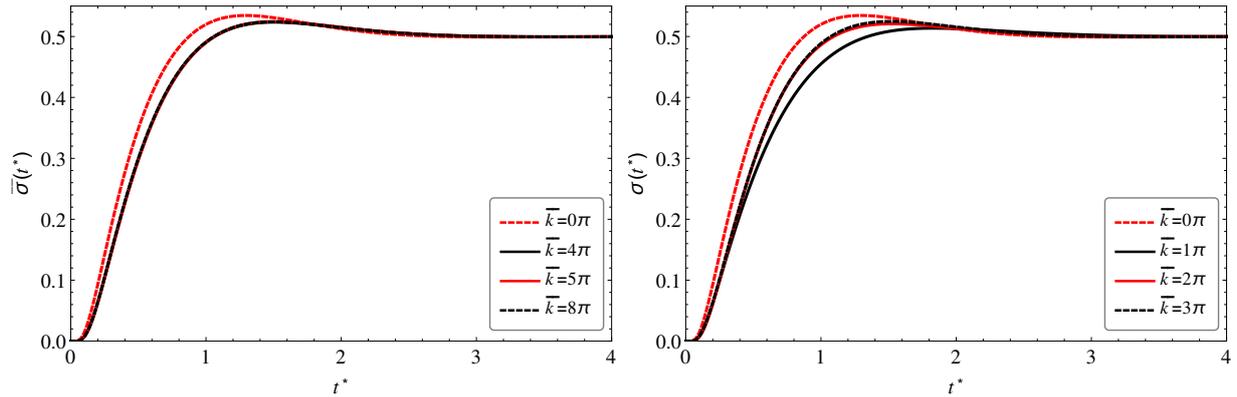


Figura 4.10: Densidade superficial *vs.*  $t^*$  para valores pares e ímpares de  $\bar{k}$ . No gráfico à esquerda, temos  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . No gráfico à direita, temos  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ . Os tempos característicos para ambos os gráficos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com amplitude  $\alpha = 0.6$ .

Na segunda parte desta seção, a amplitude de modulação é analisada em diferentes valores para as curvas de densidade de partículas volumétrica e superficial. É importante ressaltar que alterar o valor de  $\alpha$  é alterar a variabilidade na diferença entre o valor máximo (ou mínimo) do coeficiente de difusão, em comparação ao seu valor médio no qual as partículas estarão sujeitas ao longo do processo. Neste caso, como  $D(Z) = D[1 + \alpha \cos(\bar{k}Z)]$ , as partículas terão que enfrentar, em média, um valor  $D$  para o coeficiente, quando consideramos todo o intervalo  $-1.0 \leq Z \leq 1.0$ .

O primeiro gráfico da Figura 4.11 exibe  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  *vs.*  $Z$  para  $t^* = 0.1$  e o segundo,  $\bar{\sigma}(t^*)$  *vs.*  $t^*$ , ambos para três valores distintos de amplitude, sendo  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial  $\bar{k} = 4\pi$ . No centro da distribuição,  $\alpha = 0.6$  apresenta o maior valor para a densidade volumétrica de partículas em relação aos demais e, conforme a curva avança para as extremidades, o caso para  $\alpha = 0.6$  tem menor valor, seguido por  $\alpha = 0.4$  e  $\alpha = 0.2$ . Dessa maneira, quanto mais alto é o valor da amplitude, mais aparente é a modulação na curva de  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  *vs.*  $Z$  e, como consequência, a forma como as partículas se difundem é alterada. Isto pode ser visto no centro da distribuição, em que a difusão é mais lenta conforme a amplitude aumenta e, com isso, existem mais partículas em  $Z = 0.0$  para  $\alpha = 0.6$ . Logo, a amplitude de modulação tem notável influência na distribuição volumétrica conforme seu valor aumenta.

Para a densidade superficial, apresentado no segundo gráfico da Figura 4.11, temos uma menor influência no processo de adsorção, em relação à amplitude, com as curvas exibindo comportamentos praticamente idênticos quando  $\bar{k} = 4\pi$ . Porém, ainda é possível

notar, para tempos iniciais, que a curva de adsorção é cada vez menor conforme a amplitude aumenta, ou seja, como as partículas levam mais tempo para chegar às superfícies conforme a variação que elas tem que enfrentar no coeficiente difusivo ao longo do eixo é maior, temos menos partículas adsorvidas para  $\alpha = 0.6$  e a curva leva mais tempo para ter seu valor mais próximo dos casos  $\alpha = 0.2$  e  $\alpha = 0.4$ . Em seguida, as três situações se encaminham para um mesmo valor de equilíbrio.

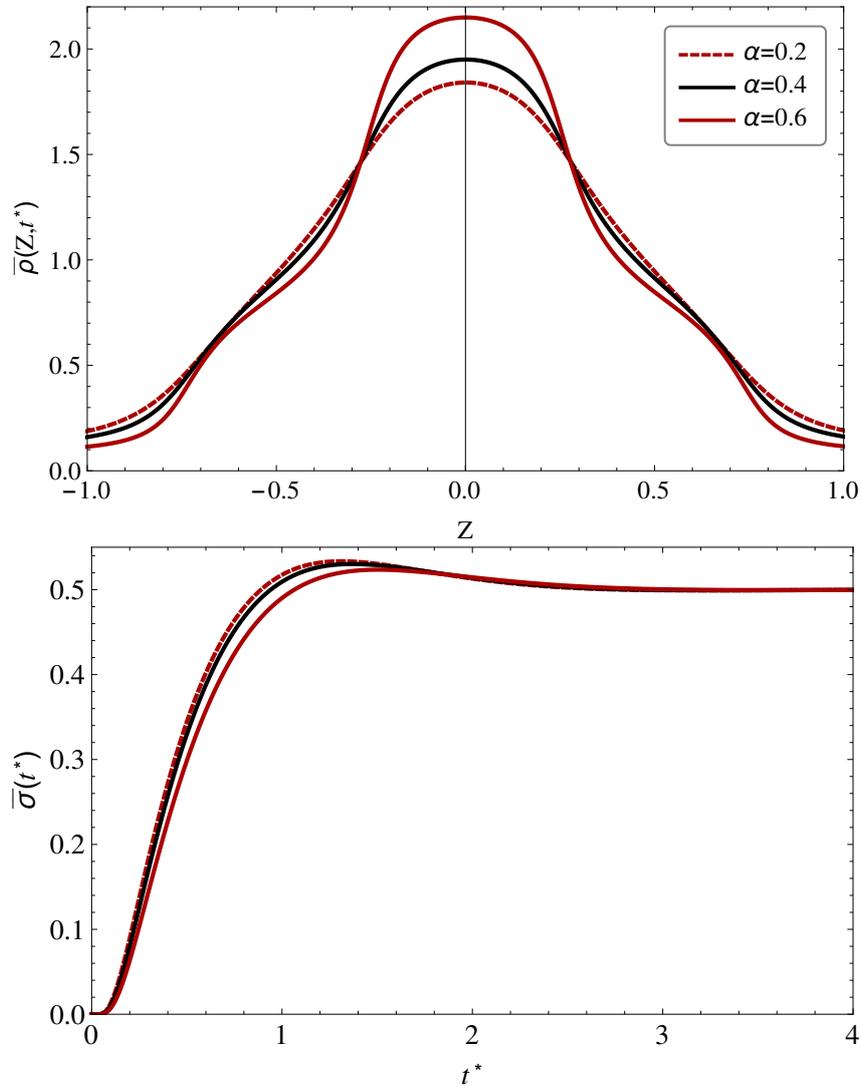


Figura 4.11: Densidade volumétrica *vs.*  $Z$  em  $t^* = 0.1$  e densidade superficial *vs.*  $t^*$ , respectivamente, considerando valores pares para a amplitude, em que  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial  $\bar{k} = 4\pi$ .

Como segundo exemplo da influência da amplitude de modulação na dinâmica do sistema, a Figura 4.12 exibe  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  *vs.*  $Z$  para  $t^* = 0.1$  e, novamente, para  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ , mas no caso em que  $\bar{k} = 1\pi$ . A fim de realizar uma comparação, o caso sem modulação, com  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\alpha = 0.0$ , e o caso para  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\alpha = -0.6$  também são exibidos.

Começando pela análise dos valores de  $\bar{\rho}(Z, t^*)$  *vs.*  $Z$  no centro da distribuição, temos que  $\alpha = 0.6$  tem menor valor, seguido por  $\alpha = 0.4$  e  $0.2$ . Isto difere do caso analisado anteriormente, para  $\bar{k} = 4\pi$ , que apresentou um comportamento oposto para a região

central. Pela Figura 4.9, note que quanto maior o valor da amplitude, mais alto será o coeficiente de difusão no centro e, conseqüentemente, mais rápida será a difusão. De outra forma, se a amplitude é negativa o efeito da modulação é revertido, isto é, valores mais altos negativamente irão impor um coeficiente de difusão cada vez menor no centro e, conseqüentemente, uma difusão mais lenta. A curva mostrando este segundo comportamento será dada nas próximas seções.

Em vista disso, a consequência de enfrentar amplitudes positivas para o coeficiente é refletida no gráfico da Figura 4.12, onde a curva referente ao maior valor do coeficiente difusivo no centro é a que apresentou menos partículas nesta região ( $\alpha = 0.6$ ), isto é, as partículas se difundiram mais rápido nesta situação. Em contrapartida, enfrentar uma amplitude negativa resultou em mais partículas na região central, como exibe a curva para  $\alpha = -0.6$ , consequência do comportamento para o coeficiente difusivo descrito anteriormente. Na região central, a densidade de partículas é maior para este valor de amplitude, em comparação a todas as outras situações exibidas. Além disso, conforme mostra a Figura 4.9, quando a amplitude ficou menor positivamente, as partículas começaram a se difundir a partir de um menor valor para o coeficiente de difusão. Com isso, o espalhamento tornou-se mais lento, em comparação a  $\alpha = 0.6$ , e mais partículas estão presentes nas proximidades do intervalo  $-0.3 < Z < 0.3$ , para  $\alpha = 0.2$ , que também apresentou um comportamento mais próximo do caso sem modulação, com  $\alpha = 0.0$ .

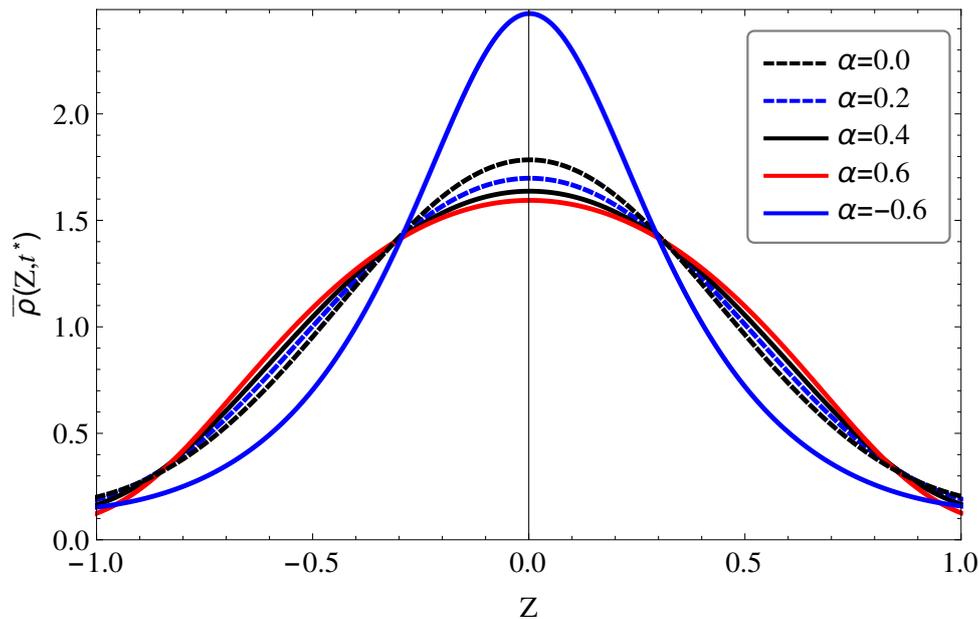


Figura 4.12: Densidade volumétrica *vs.*  $Z$  em  $t^* = 0.1$ , considerando valores pares para a amplitude, em que  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial  $\bar{k} = 1\pi$ . O caso sem modulação também é exibido, em que  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\alpha = 0.0$ .

Após este intervalo inicial, a análise do restante do eixo  $Z$ , para as amplitudes positivas, é realizada considerando os dois gráficos da Figura 4.13. Para visualizar melhor, o gráfico à esquerda da Figura 4.13 exibe os mesmos parâmetros da Figura 4.12, mas para o intervalo positivo  $0.3 < Z < 0.8$ . O gráfico à direita engloba o restante do intervalo positivo, até a extremidade  $Z = 1.0$  e, também, para os mesmos parâmetros da Figura 4.12.

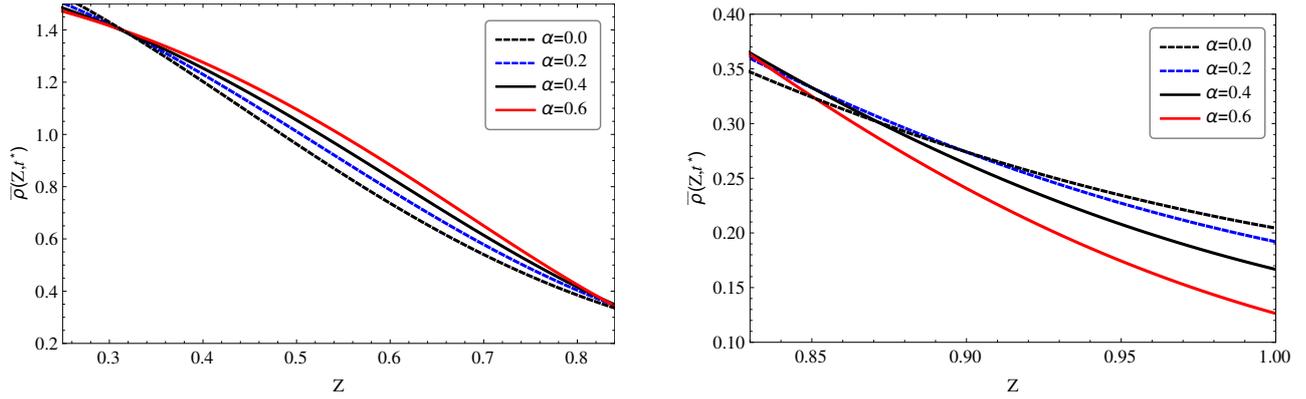


Figura 4.13: Densidade volumétrica *vs.*  $Z$  em  $t^* = 0.1$ , para diferentes intervalos no eixo  $Z$  e considerando valores positivos para a amplitude, em que  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_\alpha/\tau = 1.0$ , com frequência espacial  $\bar{k} = 1\pi$ . O caso sem modulação também é exibido, em que  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\alpha = 0.0$ .

Começando pelo gráfico à esquerda, é possível observar que, apesar de haver menos partículas no centro, para  $\alpha = 0.6$ , existem mais partículas que permanecem ao longo do volume, seguido por  $\alpha = 0.4$  e  $0.2$ . Conseqüentemente, pelo gráfico à direita, nota-se que menos partículas alcançam as extremidades quando  $\alpha = 0.6$ . Em vista disso, pelo gráfico da Figura 4.9, temos que o valor de  $D(Z)/Z$  é maior para  $\alpha = 0.6$  até um intervalo  $-0.5 < Z < 0.5$ , porém, após este intervalo, o coeficiente difusivo é cada vez menor conforme o eixo avança, tanto para seus valores negativos quanto para positivos. Por esse motivo, existem mais partículas ao longo do volume, para  $\alpha = 0.6$ , pois o coeficiente difusivo é menor e a difusão é cada vez mais lenta nesta situação, seguido por  $\alpha = 0.4$  e  $\alpha = 0.2$ , como esperado. Logo, o número de partículas que alcançam as extremidades, neste tempo, também é consequência do comportamento do coeficiente difusivo, descrito anteriormente. Como o mínimo valor de  $D(Z)/Z$ , em  $Z = \pm 1.0$ , ocorre para  $\alpha = 0.6$ , a difusão é mais lenta próximo às superfícies e menos partículas chegam nas paredes, seguido por  $\alpha = 0.4$  e  $\alpha = 0.2$ .

Para a análise das densidades superficiais, a Figura 4.14 exhibe  $\bar{\sigma}(t^*)$  *vs.*  $t^*$  para  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . O caso sem modulação, com  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\alpha = 0.0$  também é exibido. É possível notar uma maior diferença entre  $\alpha = 0.2$  e  $\alpha = 0.6$  do que para o conjunto analisado na Figura 4.11, quando tínhamos  $\bar{k} = 4\pi$ . De acordo com 4.14, apesar de atingirem o mesmo valor de equilíbrio, menos partículas são adsorvidas nos tempos iniciais quando  $\alpha = 0.6$  e  $\bar{k} = 1\pi$ . A densidade superficial de partículas é mais afetada pela variação da amplitude quando uma única modulação é imposta, em que o coeficiente difusivo segue o comportamento como exibido em 4.9. Em seguida, todas as curvas tendem a um mesmo valor de equilíbrio.

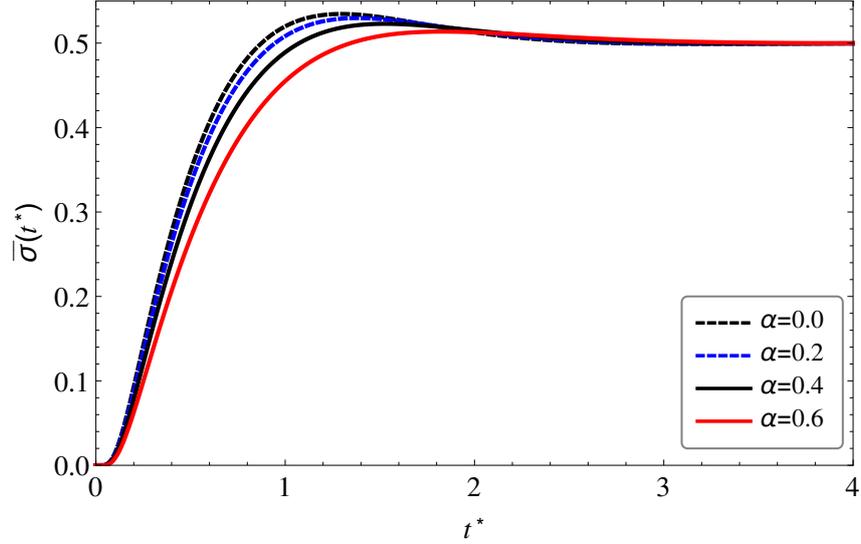


Figura 4.14: Densidade superficial *vs.*  $t^*$  para valores positivos de amplitude, em que  $\alpha = 0.2, 0.4$  e  $0.6$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , com frequência espacial  $\bar{k} = 1\pi$ . O caso sem modulação também é exibido, em que  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\alpha = 0.0$ .

Como pequenos valores da frequência espacial geraram maiores diferenças nas densidades volumétrica e superficial, como ilustrou os gráficos das Figuras 4.6, 4.10, 4.12 e 4.14, vamos analisá-los agora modificando o valor do tempo de memória do sistema, quando comparado ao tempo de dessorção. Como discutido na Seção 1.2.5, este é um parâmetro relacionado ao tempo em que as partículas passam por sucessivos processos de adsorção-dessorção, até atingirem o equilíbrio. Com isso, este tempo modifica consideravelmente a densidade superficial de partículas. Os dois gráficos da Figura 4.15 mostram  $\bar{\sigma}(t^*)$  *vs.*  $t^*$  para dois tempos de memória distintos em cada gráfico. Para o gráfico à esquerda,  $\tau_d/\tau = 4.0$  e  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$  e, para o gráfico à direita,  $\tau_d/\tau = 10.0$  e  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ . A amplitude considerada é  $\alpha = 0.6$  para ambos os gráficos.

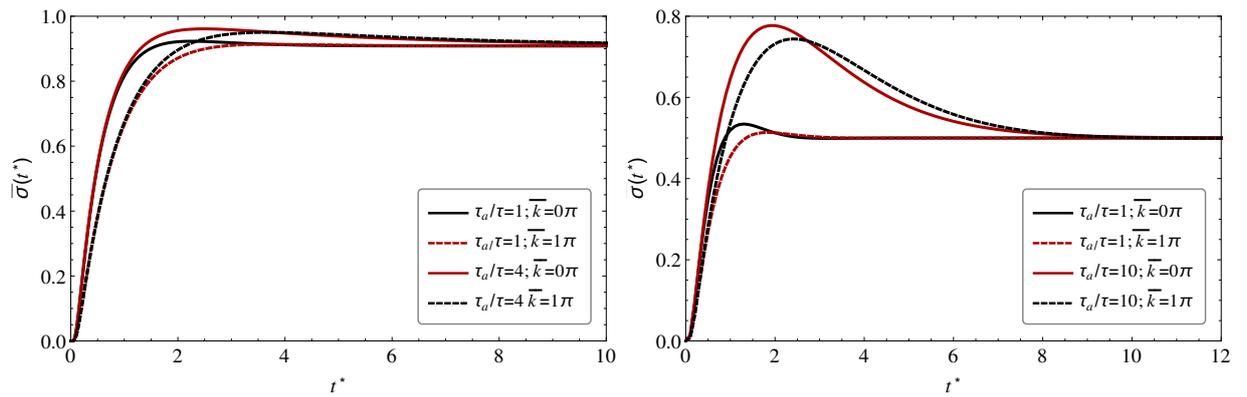


Figura 4.15: Densidade superficial *vs.*  $t^*$  para  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\bar{k} = 1\pi$ , considerando  $\tau_a/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 4.0$  para o gráfico à esquerda e  $\tau_a/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 10.0$  para o gráfico à direita. Os tempos característicos restantes são  $\tau_d/\tau = 4.0$  e  $\tau_\kappa/\tau = 0.1$ , para o gráfico à esquerda, e  $\tau_d/\tau = 10.0$  e  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ , para o gráfico à direita. A amplitude é  $\alpha = 0.6$  para ambos os gráficos.

Primeiramente, é possível notar como o tempo de memória governa a densidade super-

ficial de partículas, em que, para o meio com ou sem modulação espacial, conforme  $\tau_a/\tau$  aumenta, maior é o efeito memória e mais tempo se leva até que o equilíbrio seja alcançado, como esperado [32, 33]. Também é possível observar diferentes comportamentos em  $\bar{\sigma}(t^*)$  entre  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\bar{k} = 1\pi$ , principalmente quando  $\tau_a/\tau = 10.0$  e  $\tau_\kappa/\tau = 1.0$ , onde o processo difusivo é dificultado pela imposição de uma única modulação espacial, fazendo com que menos partículas sejam adsorvidas nos momentos iniciais, mesmo que a densidade de partículas encontre o mesmo valor de equilíbrio em todos os casos considerados.

Até o momento, diversas situações exibidas nesta seção mostraram diferenças significativas na dinâmica do sistema quando sujeitos à modulação espacial, quando levamos em conta as densidades tanto volumétrica quanto superficial, principalmente para tempos iniciais do processo. Com isso, para tempos pequenos, temos um processo difusivo que é afetado pela diferença na concentração de partículas e também por um meio onde o coeficiente de difusão enfrentado não é constante. Além disso, a difusão também é afetada pelo fato do sistema ser confinado e conter superfícies que podem adsorver e desorver estas partículas. Assim, no restante deste capítulo, com o objetivo de entender melhor as diferenças que ocorrem no regime difusivo dependendo do conjunto de parâmetros escolhido, o deslocamento quadrático médio em função do tempo é analisado em conjunto com o tipo de regime difusivo associado.

## 4.2 Deslocamento Quadrático Médio

### 4.2.1 Comportamento para Tempos Iniciais

Na primeira parte deste capítulo foi possível estudar como a imposição de um meio modulado, por meio do coeficiente de difusão, gera consequências nas densidades de partículas ao longo do meio e nas superfícies. A densidade volumétrica apresentou curvas de distribuição moduladas, principalmente para valores mais altos de amplitude. Quanto à densidade superficial, os efeitos foram mais aparentes para valores pequenos de frequência espacial, onde o processo de adsorção-dessorção foi dificultado, quando comparado ao caso sem modulação. Estas consequências são notáveis para tempos iniciais da dinâmica, uma vez que, para tempos finais, todas as curvas tendem ao mesmo valor de equilíbrio, independente do sistema estar ou não sob uma modulação espacial. Temos então que a capacidade dispersiva das partículas do sistema é afetada pela modulação, e a medida dinâmica que irá permitir um melhor entendimento destas consequências é o deslocamento quadrático médio (MSD) no qual, por meio da sua análise, será possível inferir qual regime difusivo está caracterizando o sistema de acordo com cada conjunto de parâmetros escolhido.

Retomando o que foi detalhado nas Seções 1.2.3 e 3.2.2, o deslocamento quadrático médio, calculado por  $(\Delta Z)^2 = \langle Z \rangle^2 - (2 - S(t^*)) \langle Z \rangle^2$ , representa a média dos quadrados dos deslocamentos em relação a uma posição anterior de referência de cada partícula, e irá medir a capacidade de dispersão das partículas no sistema. Para estudar esta medida,  $(\Delta Z)^2$  pode ser modelado como uma função do tempo, em que  $(\Delta Z)^2 \sim t^b$ , com a potência  $b$  caracterizando o tipo de regime difusivo. Desta forma, para  $b = 1$ , MSD é uma função linear do tempo e a difusão é considerada normal, isto é, temos um regime normalmente difusivo. Para  $0 < b < 1$ , o regime é subdifusivo e, para  $b > 1$ , superdifusivo. Nestes dois últimos casos, a difusão é anômala [14, 58]. Levando em consideração estas características e o modelo proposto por 3.2.2, é possível estudar como a modulação em conjunto com a adsorção-dessorção afeta a dinâmica de distribuição das partículas. Isto é possível pela

análise de  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  e pelo valor do coeficiente  $b$ , realizados no restante deste capítulo.

Os primeiros gráficos de  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  são mostrados na Figura 4.16, para  $\tau_d/\tau = 4.0$ ,  $\tau_k/\tau = 0.1$ ,  $\tau_a/\tau = 1.0$  e  $\alpha = 0.6$ . São exibidos três valores distintos para a frequência espacial - caso sem modulação, com  $\bar{k} = 0$ , uma única modulação, com  $\bar{k} = 1$ , e o máximo valor considerado,  $\bar{k} = 8$ . Além disso, o gráfico à direita exibe  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  para um intervalo inicial, levando em conta os mesmos parâmetros citados anteriormente.

Como em  $t^* \sim 0$  há uma alta concentração de partículas em  $Z = 0.0$ , o espalhamento inicial é caracterizado por partículas que se difundem rapidamente em direção a  $Z = \pm 1.0$ , independente do meio apresentar ou não modulação. Esta primeira dinâmica é refletida no gráfico, como indica o rápido crescimento para tempos iniciais de  $(\Delta Z)^2$ , até que um máximo é alcançado. Como também pode ser observado pelo gráfico à direita da Figura 4.16, a diferença entre impor um meio modulado e não modulado neste espalhamento inicial acontece quando este primeiro crescimento é mais rápido para  $\bar{k} = 0\pi$ , situação em que não há modulação para a atrasar a difusão.

Após este máximo, ocorre um decréscimo, o que significa que a distribuição está diminuindo, seguido por um pequeno aumento. Este segundo crescimento de  $(\Delta Z)^2$  ocorre devido ao processo de dessorção que algumas partículas sofrem, retornando para o volume. Portanto, ainda há um processo dispersivo ocorrendo próximo às superfícies, mesmo que mais lento que o inicial, refletindo num segundo aumento de  $(\Delta Z)^2$ , com algumas partículas retornando para o volume [79]. Em seguida, o equilíbrio é alcançado, com a distribuição volumétrica tornando-se homogênea e as taxas de adsorção e dessorção em equilíbrio.

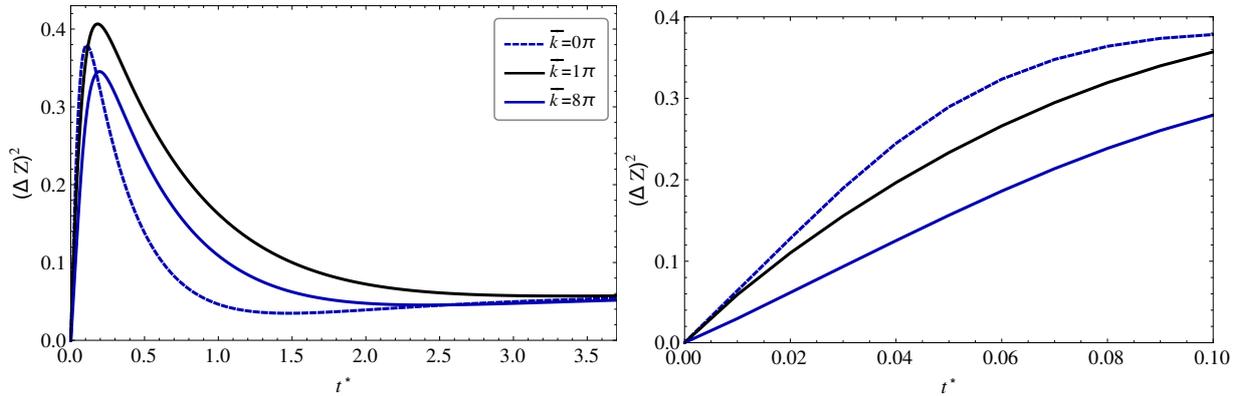


Figura 4.16: Deslocamento quadrático médio vs.  $t^*$  para  $\tau_d/\tau = 4.0$ ,  $\tau_k/\tau = 0.1$ ,  $\tau_a/\tau = 1.5$  e  $\alpha = 0.6$ . Três valores de  $\bar{k}$  são considerados,  $\bar{k} = 0\pi, 1\pi$  e  $8\pi$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais  $t^* \sim 0$ .

No segundo conjunto de gráficos analisados para a dinâmica do sistema, Figura 4.17, os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$ ,  $\tau_a/\tau = 1.0$  e amplitude  $\alpha = 0.6$ . Novamente, temos os mesmos três valores da frequência espacial da Figura 4.16 e o gráfico à direita exibido para um intervalo inicial de  $t^*$ . Para este conjunto de parâmetros, as curvas apresentam o mesmo comportamento geral descrito no primeiro caso (4.16), incluindo para os tempos  $t^* \sim 0$ , como mostra os gráficos à direita de 4.16 e 4.17. Além disso, nos gráficos à esquerda das duas figuras, é possível observar que para  $\bar{k} = 0\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , o decréscimo da curva após atingir o máximo, em conjunto com o pequeno acréscimo posterior é mais aparente do que no caso para  $\bar{k} = 1\pi$ , que decresce e se encaminha diretamente para o equilíbrio. Relacionando com o processo difusivo, o caso sem modulação tem um

decrécimo mais rápido que os demais - processo de desorção ocorre mais rapidamente para um meio não modulado - e, já para os casos com modulação, a distribuição se espalha mais para  $\bar{k} = 1\pi$  do que para  $\bar{k} = 8\pi$ . Estes diferentes comportamentos estão relacionados à intensidade que o coeficiente de difusão impõe ao longo de  $Z$  e próximo às superfícies.

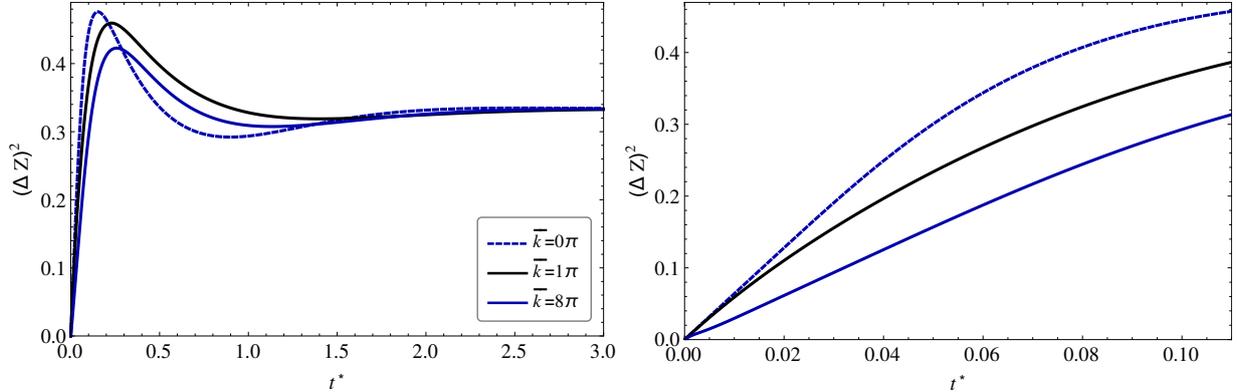


Figura 4.17: Deslocamento quadrático médio *vs.*  $t^*$  para  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$ ,  $\tau_a/\tau = 1.0$  e  $\alpha = 0.6$ . Três valores de  $\bar{k}$  são considerados,  $\bar{k} = 0\pi$ ,  $1\pi$  e  $8\pi$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais  $t^* \sim 0$ .

Para entender melhor este último comportamento em relação a  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , o gráfico da Figura 4.18 exibe  $D(Z)/D$  *vs.*  $Z$  para os conjuntos  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\alpha = 0.6$  e  $\bar{k} = 8\pi$  e  $\alpha = 0.6$ . Vale ressaltar que, apesar do espalhamento, em  $t^* \approx 0$ , ser influenciado por uma alta concentração de partículas em conjunto com a imposição de um meio com ou sem modulação, após um certo tempo, o espalhamento das partículas passa a ter maior influência pelo fato do meio ter ou não modulação e também pelo valor do coeficiente difusivo próximo às superfícies, isto porquê conforme as partículas avançam para as extremidades, a diferença na concentração torna-se cada vez menor e a mudança nos valores de  $(\Delta Z)^2$  está ocorrendo majoritariamente pelo comportamento difusivo das partículas próximo às superfícies.

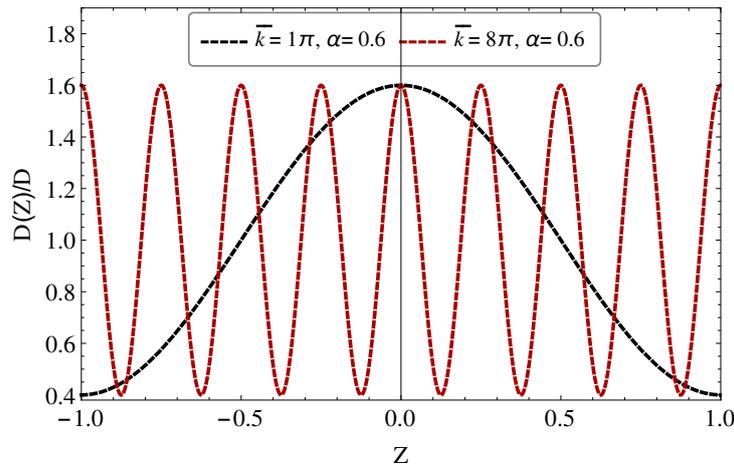


Figura 4.18: Coeficiente de difusão  $D(Z)/D$  *vs.*  $Z$  para  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , com  $\alpha = 0.6$ .

Desta forma, temos que o primeiro crescimento é menor para  $\bar{k} = 8\pi$ , isto porquê a distribuição é mais lenta devido ao meio enfrentar mais oscilações entre máximos e míni-

mos nesta situação, como exhibe a Figura 4.18. Além disso, quando  $\bar{k} = 8\pi$ , o coeficiente de difusão nas paredes é máximo, o que torna a difusão mais rápida próximo às superfícies e, como consequência, as partículas tem mais facilidade em retornar para o volume, ou seja, sofrer processos de desorção. Com isso, o decréscimo seguido pelo segundo aumento da curva de  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  é mais evidente para este valor de frequência. Por outro lado, quando  $\bar{k} = 1\pi$ , o coeficiente difusivo é mínimo em  $Z = \pm 1.0$ , conforme mostra a Figura 4.18, e a difusão é mais lenta próximo às superfícies. Em consequência disto, o retorno das partículas para o volume é dificultado e a curva de  $(\Delta Z)^2$  vs.  $t^*$  apresenta o fechamento mais demorado - sem que o segundo aumento seja perceptível - se encaminhando diretamente para o equilíbrio [79].

Com isso, a imposição de um meio modulado gera dinâmicas diferentes e, conseqüentemente, regimes difusivos distintos para tempos iniciais, como indica as curvas do deslocamento quadrático médio em função do tempo, mesmo que o conjunto de tempos característicos seja alterado. Além disso, há também diferentes dinâmicas de acordo com o número de oscilações impostas ao longo do volume. Para compreender melhor a diferença entre esses comportamentos, iremos estudar a variação do coeficiente  $b$ , descrito no início deste capítulo, em função da amplitude e frequência, realizado a seguir.

## 4.2.2 Comportamento em Relação à Amplitude e Frequência

Como visto anteriormente, o deslocamento quadrático médio apresentou diferentes comportamentos para tempos iniciais, de acordo com o conjunto de parâmetros usados. Com isso, a influência da modulação espacial ao longo de  $Z$ , para  $t^* \sim 0$ , será analisada pelo estudo do comportamento de  $(\Delta Z)^2$  durante o espalhamento inicial. Logo,  $(\Delta Z)^2$  será aproximado como um  $(\Delta Z)^2 \sim t^b$ , com  $b$  calculado para o primeiro crescimento, como exibido nos gráficos de 4.16 e 4.17. Como visto em 4.2.1,  $b$  é o expoente que caracterizará o regime difusivo e, primeiramente, iremos investigar como este coeficiente muda de acordo com a amplitude de modulação e para os maiores valores de frequência espacial implementados. Deste modo, o restante desta seção se baseia na análise dos resultados provindos do modelo proposto para o estudo deste espalhamento inicial, como visto em 3.2.2.

O gráfico da Figura 4.19 apresenta os valores de  $b$  vs.  $\alpha$ , para  $\alpha$ 's positivos e para  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Temos quatro valores de frequência espacial, o caso sem modulação -  $\bar{k} = 0\pi$  - e os maiores valores considerados -  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi$  e  $8\pi$ .

Primeiramente, para o caso sem modulação, o valor do coeficiente está em torno de  $b \sim 0.94$ , indicando um regime subdifusivo, como esperado para difusão em sistemas confinados [35]. Isto é consequência da presença de superfícies limitantes no sistema, retardando o processo de difusão, tornando-o mais lento que no caso de uma difusão normal, quando  $b = 1$  [79].

Para a situação em que  $\bar{k} = 4\pi$  e  $5\pi$ , os valores do coeficiente  $b$  ainda estão apresentam um regime subdifusivo, com uma tendência a um pequeno aumento no valor de  $b$ , quando vamos de  $\alpha = 0.1$  até  $\alpha = 0.6$ , mas que não se distancia consideravelmente do valor de  $b$  para o caso sem modulação. A difusão é mais rápida para  $\bar{k} = 4\pi$  do que para  $\bar{k} = 5\pi$  no intervalo  $0.1 \leq \alpha \leq 0.3$  mas, após,  $\bar{k} = 5\pi$  tem difusão mais rápida conforme  $\alpha$  aumenta. Por outro lado, o valor  $\bar{k} = 8\pi$  tende à oscilar conforme  $\alpha$  cresce e, para as três maiores frequências analisadas neste gráfico,  $\bar{k} = 8\pi$  tem um valor para  $b$  que chega mais próximo do caso sem modulação, em  $\alpha = 0.6$ .

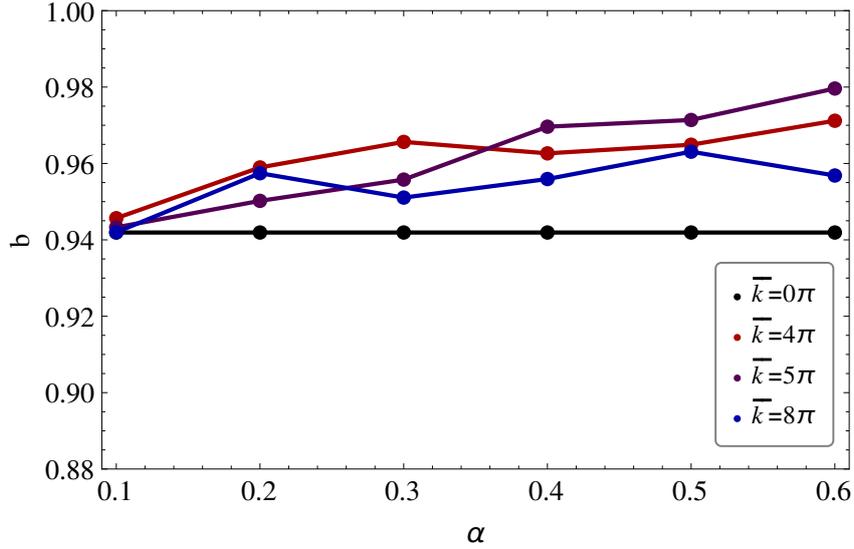


Figura 4.19: Expoente  $b$  vs.  $\alpha$ , em que  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Quatro valores de  $\bar{k}$  são considerados,  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ .

Apesar destas disparidades, para todos os casos em que há modulação, a difusão ocorre mais rapidamente do que quando comparada ao caso sem modulação, quando temos amplitudes positivas e valores maiores para a frequência espacial, mesmo que todos os regimes difusivos se mantenham subdifusivos para todo o intervalo positivo de  $\alpha$ .

Analisando agora para os menores valores da frequência espacial, com  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$  e, novamente, para  $\bar{k} = 0$ , o gráfico da Figura 4.20 exibe  $b$  vs.  $\alpha$  para os mesmos tempos característicos da Figura 4.19, em que  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Considerando o mesmo intervalo para a amplitude, é possível observar um comportamento consideravelmente diferente quando comparado com os maiores valores de frequência. Para  $\bar{k} = 2\pi$  e  $\bar{k} = 3\pi$ , o regime difusivo se aproxima do caso sem modulação quando  $\alpha = 0.2$  e tende a tornar-se mais subdifusivo conforme a amplitude aumenta. Há uma considerável diferença no valor de  $b$  quando comparamos  $\alpha = 0.1$  e  $\alpha = 0.6$ . Em contrapartida, quando  $\bar{k} = 1\pi$ , uma única modulação imposta no meio faz com que a difusão, quando comparada ao caso não modulado, seja mais lenta no intervalo  $0.1 \leq \alpha \leq 0.3$ , tornando-se mais rápida a partir de  $\alpha = 0.4$ , mas tendendo ao valor para  $\bar{k} = 0\pi$  conforme a amplitude aumenta, até  $\alpha = 0.6$ .

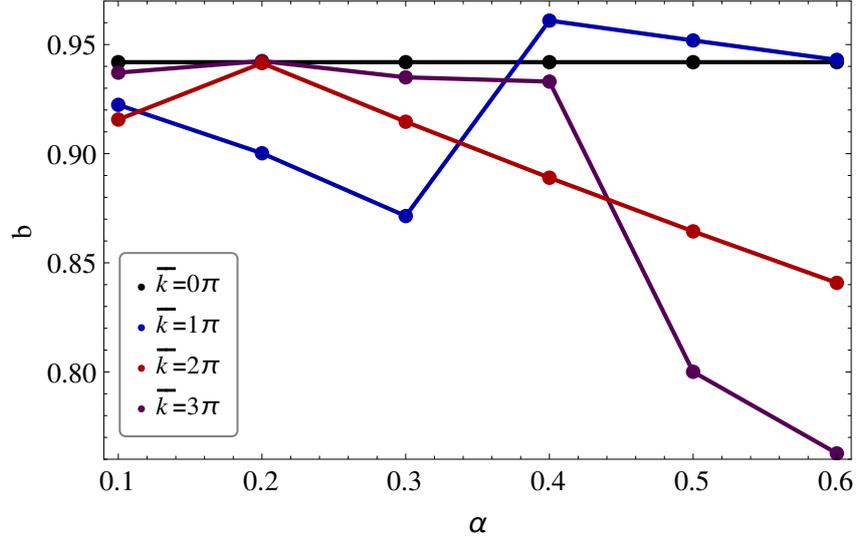


Figura 4.20: Exponente  $b$  vs.  $\alpha$ , em que  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ .  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ .

Em razão de entender melhor os comportamentos de cada conjunto de frequência espacial e amplitude de modulação exibidos acima, iremos analisar a variação de  $b$  vs.  $\alpha$  para os mesmos valores de  $\bar{k}$ , mas agora considerando amplitudes positivas e negativas. O gráficos das Figuras 4.21 e 4.22 mostram a variação do deslocamento quadrático médio em função do tempo para dois conjuntos de frequência e amplitude e para  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Primeiramente, para 4.21, temos  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 2\pi$  e  $\alpha = -0.6$  e  $\alpha = 0.6$ . Nesta situação, é possível notar que, tanto para a amplitude negativa, quanto para a positiva, a dinâmica do sistema se apresenta de maneira diferente, quando levamos em conta pequenos valores da frequência espacial.

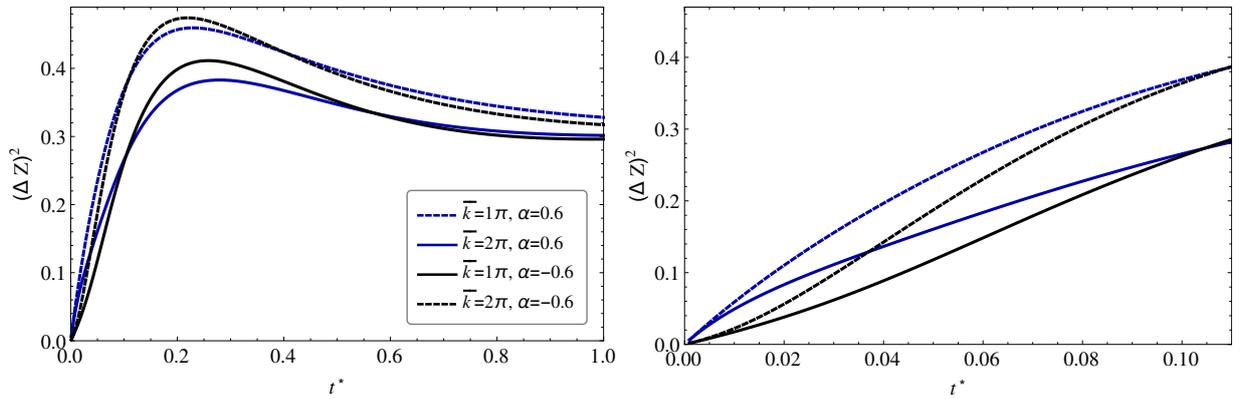


Figura 4.21: Deslocamento quadrático médio vs.  $t^*$ , em que  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . São considerados dois valores de frequência,  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 2\pi$ , em conjunto com dois valores de amplitude,  $\alpha = -0.6$  e  $\alpha = 0.6$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais  $t^* \sim 0$ .

Retomando que, em  $t^* = 0.0$ , a difusão já é favorecida por uma diferença de concentração muito alta no meio, isto porquê todas as partículas estão concentradas no centro. Então, independente do valor da amplitude, todas as curvas terão um rápido crescimento para tempos iniciais, indicando um rápido espalhamento das partículas ao longo do meio.

Após um certo tempo, por volta de  $t^* = 0.10$ , como é possível observar pelo gráfico à direita de 4.21, as curvas para  $\bar{k} = 1\pi$ ,  $\alpha = 0.6$  e  $\bar{k} = 2\pi$ ,  $\alpha = -0.6$  e as curvas para  $\bar{k} = 1\pi$ ,  $\alpha = -0.6$  e  $\bar{k} = 2\pi$ ,  $\alpha = 0.6$  tendem a ter comportamento parecidos. É importante ressaltar que, conforme o tempo avança, a diferença de concentração inicial tende a diminuir e, com isso, o espalhamento das partículas passa a ser mais influenciado pelo valor do coeficiente difusivo que as partículas estão enfrentando nas superfícies. É o que ocorre com estes quatro conjuntos de curvas nas quais, após  $t^* = 0.10$ , as curvas cujo valor do coeficiente difusivo é máximo nas superfícies ( $\bar{k} = 1\pi$ ,  $\alpha = -0.6$  e  $\bar{k} = 2\pi$ ,  $\alpha = 0.6$ ) ou mínimo ( $\bar{k} = 1\pi$ ,  $\alpha = 0.6$  e  $\bar{k} = 2\pi$ ,  $\alpha = -0.6$ ) tendem a ter comportamentos semelhantes.

Em seguida, para o segundo par de gráficos considerado e exibido na Figura 4.22, temos  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$  e  $\alpha = -0.6$  e  $\alpha = 0.6$ . Nesta situação, é possível notar que, para o maior valor da frequência espacial, não há variação aparente no comportamento do deslocamento quadrático médio em todo o intervalo de tempo analisado, mesmo que o sinal da amplitude seja alterado. Portanto,  $(\Delta Z)^2$  é consideravelmente diferente, quando  $\alpha$  é positivo ou negativo, para pequenos valores de frequência, mas não apresenta variações significativas para valores mais altos [79].

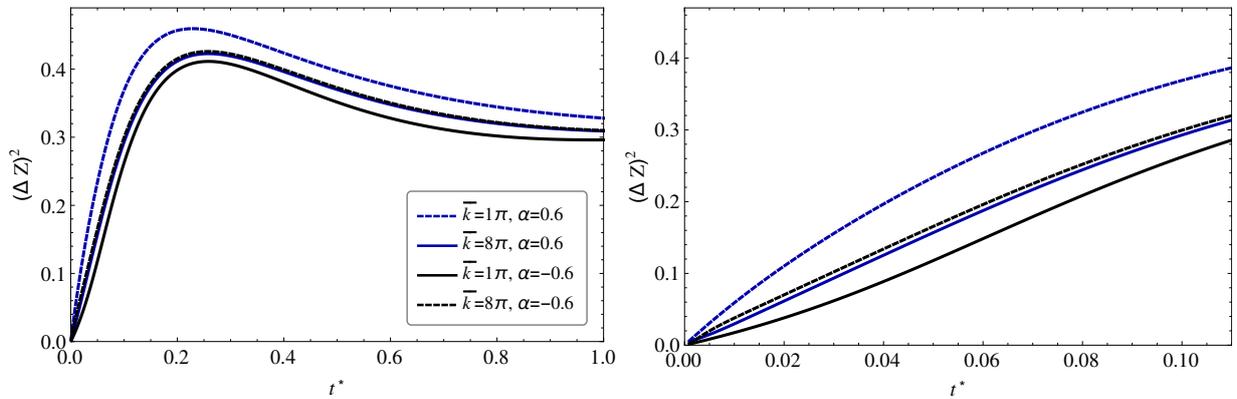


Figura 4.22: Deslocamento quadrático médio *vs.*  $t^*$ , em que  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . São considerados dois valores de frequência,  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , em conjunto com dois valores de amplitude,  $\alpha = -0.6$  e  $\alpha = 0.6$ . O gráfico à direita representa estes mesmos parâmetros, mas para tempos iniciais  $t^* \sim 0$ .

Dando início a análise de  $b$  *vs.*  $\alpha$ , a Figura 4.23 exibe a variação do coeficiente  $b$  em função da variação da amplitude, mas levando em conta  $\alpha$ 's negativos e positivos. Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Quatro frequências são exibidas, sendo  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ .

Para  $\alpha$ 's negativos,  $\bar{k} = 4\pi$  e  $\bar{k} = 5\pi$  tem valores semelhantes para o coeficiente  $b$ , que é caracterizado por um regime superdifusivo no intervalo  $-0.6 \leq \alpha \leq -0.3$ . Porém, para  $\alpha = -0.2$ , ambas as frequências apresentam um regime subdifusivo e menor que o caso sem modulação. Além disso, para estes dois valores de frequência, a situação em que  $\alpha = -0.1$  tem regime difusivo mais próximo ao de  $\bar{k} = 0$ . Para  $\alpha > 0$ , estas duas frequências seguem com um regime subdifusivo, como discutido anteriormente. De modo diferente,  $\bar{k} = 8\pi$  tem um comportamento mais simétrico em relação a  $\bar{k} = 0\pi$ , tendo um regime difusivo mais lento para  $\alpha < 0$  e mais rápido para  $\alpha > 0$ , mas que é subdifusivo em todo o intervalo de amplitude considerado.

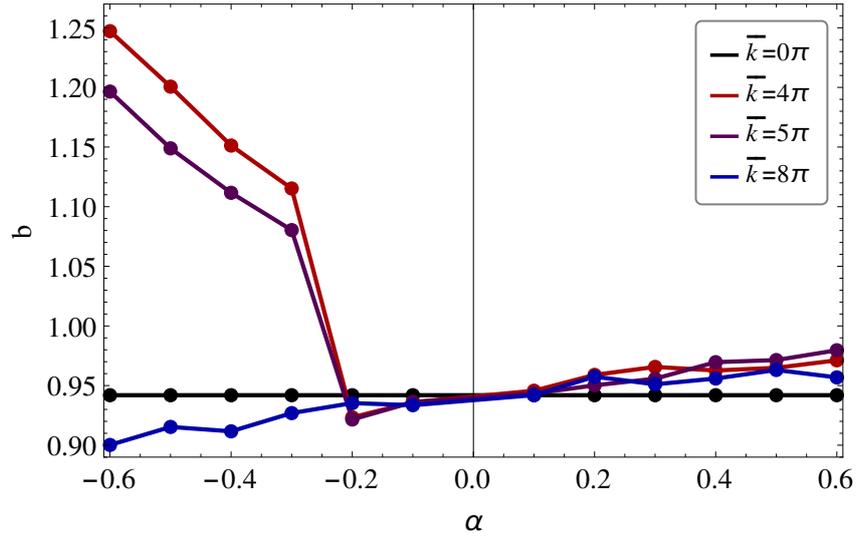


Figura 4.23: Expoente  $b$  vs.  $\alpha$ , considerando valores negativos e positivos para a amplitude. Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$ ,  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Quatro valores para  $\bar{k}$  são considerados, em que  $\bar{k} = 4\pi, 5\pi, 8\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ .

Em seguida, analisando o comportamento de  $b$  vs.  $\alpha$  para os menores valores da frequência espacial, o gráfico da Figura 4.24 leva em conta os mesmos tempos característicos da Figura 4.23, em que  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$  e  $\tau_a/\tau = 1.0$ , mas agora para os menores valores de frequência, com  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi$  e  $3\pi$ . A situação em que não há modulação é novamente exibida.

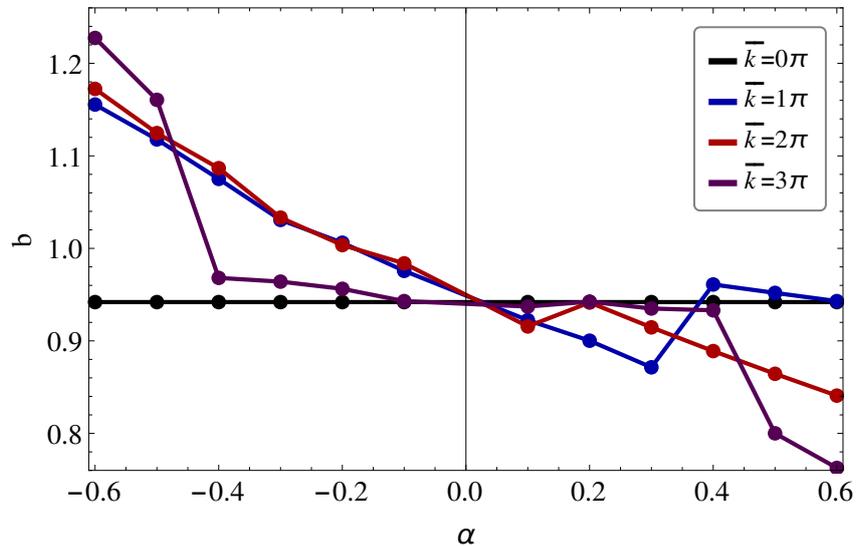


Figura 4.24: Expoente  $b$  vs.  $\alpha$ , considerando valores negativos e positivos para a amplitude. Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$ ,  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Quatro valores para  $\bar{k}$  são considerados, em que  $\bar{k} = 1\pi, 2\pi, 3\pi$  e o caso sem modulação,  $\bar{k} = 0\pi$ .

Para  $\alpha < 0$ , todos os casos apresenta uma difusão mais rápida do que para a situação em que não há modulação. Quanto  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 2\pi$ , o regime é superdifusivo no intervalo  $-0.6 \leq \alpha \leq -0.2$ , tornando-se subdifusivo e com o valor mais próximo do caso sem modulação apenas em  $\alpha = -0.1$ . Já no caso em que  $\bar{k} = 3\pi$ , o regime é superdifusivo no intervalo  $-0.6 \leq \alpha \leq -0.5$ , sendo subdifusivo, com valor muito próximo a situação sem

modulação, quando  $-0.4 \leq \alpha \leq -0.1$ . Levando em conta todos os valores de frequência para este gráfico, temos que, mesmo com essas diferenças no valor do coeficiente  $b$ , todos os valores de  $\bar{k}$  tendem a se aproximar do regime difusivo para o caso sem modulação conforme  $\alpha$  se aproxima de zero negativamente.

Para compreender o comportamento de todos os conjuntos de frequências e amplitudes analisados aqui, vamos retomar que o espalhamento inicial será influenciado por duas condições. A primeira se deve ao fato da alta concentração de partículas no centro da amostra, em  $t^* = 0$ , situação em que o espalhamento irá começar. A segunda condição irá depender da intensidade do coeficiente difusivo neste ponto, isto é, dependendo do valor do sinal da amplitude, as partículas irão enfrentar um máximo ou um mínimo para o coeficiente de difusão, em  $Z = 0.0$ , ponto em que ocorre o espalhamento inicial. Ou seja, esta situação inicial poderá atrasar ou acelerar a difusão e, conseqüentemente, o tipo de regime difusivo. Quando a amplitude é alterada, o máximo (e mínimo) do valor de  $D(Z)$  é modificado, isto é, se a amplitude aumenta, maior será a variação de  $D(Z)$  que as partículas terão que enfrentar ao longo de  $Z$ . O outro parâmetro é a frequência espacial, que irá alterar o número de oscilações de  $D(Z)$  ao longo de  $Z$ . Os gráficos da Figura 4.25 mostram o comportamento de  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  e exemplificam as duas situações citadas. No gráfico à esquerda, temos o coeficiente difusivo para o menor valor de frequência,  $\bar{k} = 1\pi$ . Já no gráfico à direita, temos o coeficiente difusivo para o maior valor de frequência,  $\bar{k} = 8\pi$ . Ambos os gráficos contém os extremos do intervalo de amplitudes, ou seja, para amplitudes positivas,  $\alpha = 0.1$  e  $0.6$ , e para amplitudes negativas,  $\alpha = -0.1$  e  $-0.6$ .

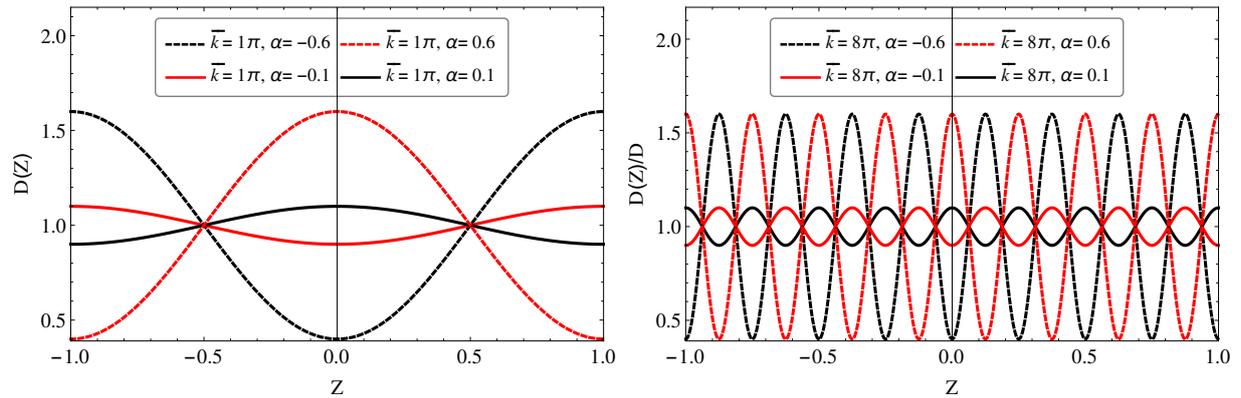


Figura 4.25: Coeficiente de difusão  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para dois conjuntos de frequência e amplitude. À esquerda, temos  $\bar{k} = 1\pi$  para  $\alpha = -0.6, -0.1, 0.1$  e  $0.6$ . À direita, temos  $\bar{k} = 8\pi$  para  $\alpha = -0.6, -0.1, 0.1$  e  $0.6$ .

Tendo em vista que as maiores diferenças no regime difusivo ao longo de  $-0.6 \leq \alpha \leq 0.6$  foram apresentadas nos casos em que  $\bar{k} = 1\pi$  e  $\bar{k} = 8\pi$ , estes serão analisados separadamente. Primeiramente, como exibem os gráficos das Figuras 4.23 e 4.24, para as situações em que  $\bar{k} = 2\pi, 3\pi, 4\pi$  e  $5\pi$ , a difusão das partículas ocorre mais rapidamente quando o valor mínimo de  $D(Z)$  ocorre em  $Z = 0.0$  e, também, quanto mais negativo é o valor de  $\alpha$ . Este comportamento pode ser visto nos gráficos à direita das Figuras 4.26 e 4.27, onde temos  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para  $\bar{k} = 2\pi, 3\pi, 4\pi, 5\pi$  e  $\alpha = -0.6$ . Nesta situação, a alta concentração de partículas em conjunto com um coeficiente difusivo que aumenta, nas proximidades de  $Z = 0.0$ , aparenta favorecer a difusão de modo a torná-la mais rápida que no caso para  $\bar{k} = 0\pi$ . Para  $\alpha = -0.1$ , as partículas ainda enfrentam o valor mínimo de  $D(Z)$  mas, para esta amplitude, a diferença entre o ponto de máximo e de

mínimo para o coeficiente de difusão é o menor possível, fazendo com que o espalhamento das partículas seja pouco afetado por esta pequena amplitude, mesmo que elas iniciem o processo difusivo enfrentando um valor cada vez maior de  $D(Z)$ . Com isso, o regime difusivo se aproxima do caso sem modulação.

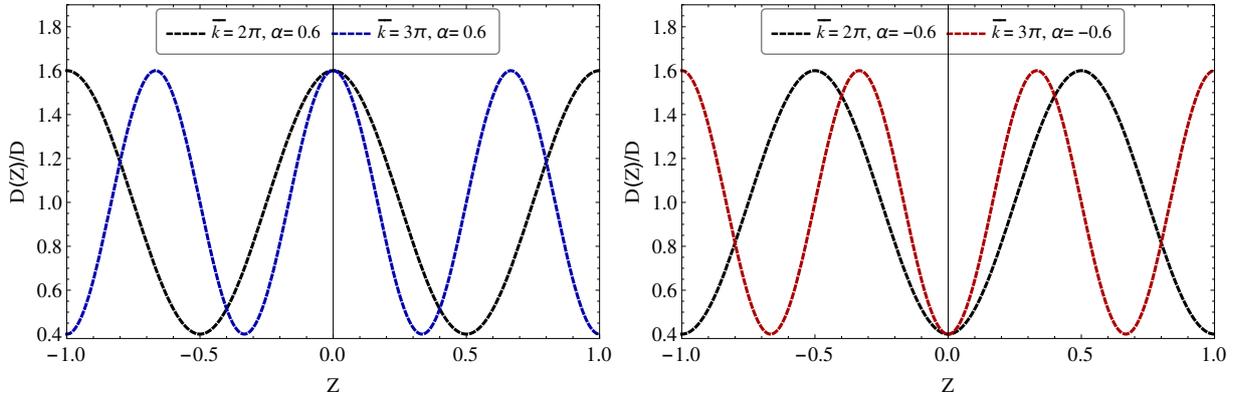


Figura 4.26: Coeficiente de difusão  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para quatro conjuntos de frequência e amplitude. À esquerda, temos  $\bar{k} = 2\pi$ ,  $\alpha = 0.6$  e  $\bar{k} = 3\pi$ ,  $\alpha = 0.6$ . À direita, temos  $\bar{k} = 2\pi$ ,  $\alpha = -0.6$  e  $\bar{k} = 3\pi$ ,  $\alpha = -0.6$ .

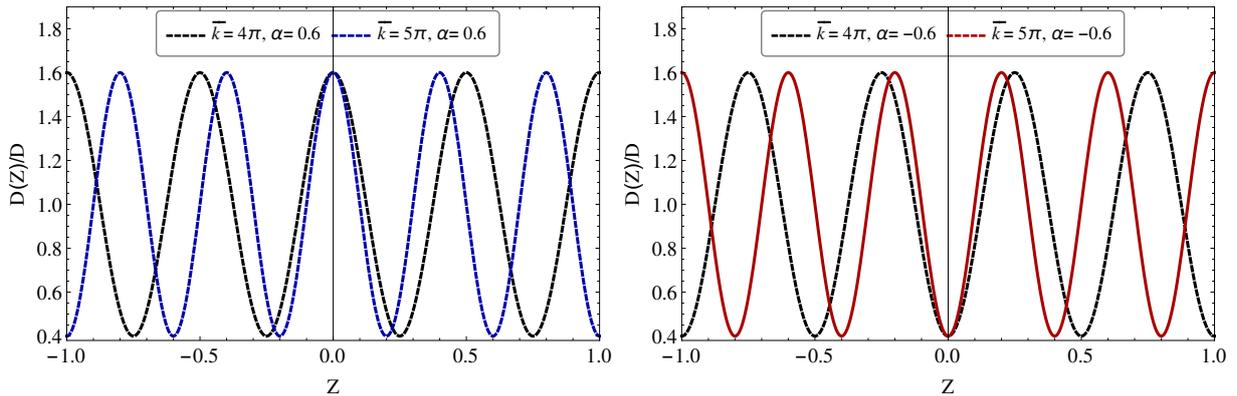


Figura 4.27: Coeficiente de difusão  $D(Z)$  vs.  $Z$  para quatro conjuntos de frequência e amplitude. À esquerda, temos  $\bar{k} = 4\pi$ ,  $\alpha = 0.6$  e  $\bar{k} = 5\pi$ ,  $\alpha = 0.6$ . À direita, temos  $\bar{k} = 4\pi$ ,  $\alpha = -0.6$  e  $\bar{k} = 5\pi$ ,  $\alpha = -0.6$ .

De outro modo, os gráficos à esquerda das Figuras 4.26 e 4.27 exibem o comportamento de  $D(Z)/D$  vs.  $Z$  para  $\bar{k} = 2\pi, 3\pi, 4\pi, 5\pi$  e  $\alpha = 0.6$ , ou seja, quando as partículas enfrentam o máximo valor para o coeficiente de difusão, mas que tende a diminuir nas proximidades de  $Z = 0.0$ . Nesta situação, conforme exibem os gráficos de 4.23 e 4.24, o fato das partículas enfrentarem um coeficiente difusivo cada vez menor, nas proximidades de  $Z = 0.0$ , faz com que o espalhamento seja mais lento que o caso sem modulação apenas quando  $\bar{k} = 2\pi$  e  $\bar{k} = 3\pi$ , tornando-se cada vez mais lento conforme a amplitude aumenta. Para os maiores valores de frequência,  $\bar{k} = 4\pi$  e  $5\pi$ , tanto para amplitude pequena,  $\alpha = 0.1$ , quanto para o máximo valor,  $\alpha = 0.6$ , as partículas parecem encontrar um equilíbrio no processo difusivo, conforme enfrentam mais oscilações por conta de  $D(Z)$ . Como consequência, o regime difusivo tende a ser semelhante ao caso sem modulação.

Em seguida, no caso com uma única modulação, de acordo com o gráfico à direita da Figura 4.25,  $\bar{k} = 1\pi$  é a única situação em que as partículas irão enfrentar apenas

um máximo e um mínimo para o coeficiente de difusão, ao longo de  $Z$ , como discutido anteriormente. Se  $\alpha < 0$ , elas iniciarão o processo difusivo enfrentando o menor valor para  $D(Z)$ , em  $Z = 0.0$ . Conforme avançam em direção às superfícies, o valor de  $D(Z)$  é cada vez mais alto, até que atinge seu máximo em  $Z = \pm 1.0$ . Para esta situação, a difusão inicial é extremamente favorecida pela alta concentração de partículas em conjunto com um coeficiente difusivo que aumenta e torna a difusão cada vez mais rápida. Esta consequência é mais aparente principalmente para o caso em que  $\alpha = -0.6$ . Por outro lado, quando  $\alpha > 0$ , as partículas sempre enfrentarão o valor máximo de  $D(Z)$  em  $Z = 0.0$ , mas que diminui à medida que se aproxima das extremidades, até que seu valor mínimo ocorre em  $Z = \pm 1.0$ . Conforme a amplitude aumenta positivamente, no intervalo  $0.1 \leq \alpha \leq 0.3$ , a intensidade do coeficiente difusivo é cada vez menor, tornando a difusão mais lenta conforme as partículas avançam em  $Z$ . Esta situação atrasa o espalhamento inicial das partículas, tornando o regime subdifusivo e mais lento que no caso sem modulação. Porém, para  $\alpha \geq 0.4$ , a difusão se assemelha cada vez mais ao caso sem modulação e, a partir de  $\alpha = 0.4$ , as partículas aparentam encontrar um equilíbrio entre um espalhamento inicial favorecido por uma alta concentração de partículas, mas que tem um atraso causado por um valor de  $D(Z)$ , que diminui conforme as partículas caminham para as extremidades. Como consequência, o regime difusivo é semelhante ao caso sem modulação [79].

O valor mais alto da frequência espacial,  $\bar{k} = 8\pi$ , apresenta a melhor simetria em relação ao caso sem modulação. Como exhibe o gráfico da Figura 4.25, é possível observar que a distância entre dois máximos (ou mínimos) de  $D(Z)$  é a menor possível, entre todas as frequências analisadas. Também para este caso, a difusão das partículas aparenta encontrar um equilíbrio durante o espalhamento e ter regime difusivo semelhante ao caso sem modulação. Isto parece ocorrer devido à proximidade entre enfrentar máximos e mínimos em  $D(Z)$ , mesmo que a amplitude mude em sinal e intensidade. Para  $\alpha < 0$ , as partículas que vão chegando às superfícies enfrentam a última oscilação em  $D(Z)$ , que as desacelera. Isto aparenta fazer com que, para todos os valores negativos de  $\alpha$ , o regime difusivo seja, em pequena variação, mais lento que o normal. Para  $\alpha > 0$ , as partículas que vão se aproximando das superfícies enfrentam um  $D(Z)$  que as acelera, fazendo com que, para todos os valores positivos de  $\alpha$ , o regime difusivo seja ligeiramente mais rápido que o normal [79].

Por último, vamos analisar a variação do coeficiente  $b$  em função de  $\bar{k}/\pi$ . Como os casos extremos de amplitude, tanto negativa quanto positiva, tiveram notável diferença no comportamento, como discutido anteriormente, o gráfico da Figura 4.28 exhibe  $b$  vs.  $\bar{k}/\pi$  para  $\alpha = -0.6$  e  $-0.1$ , extremos do intervalo para amplitudes negativas, e também para  $\alpha = 0.6$  e  $0.1$ , extremos de  $\alpha$  quando consideramos amplitudes positivas. Primeiramente, para os menores valores de amplitude, tanto negativo quanto positivo, é possível notar uma simetria em relação ao caso não modulado. O valor de  $b$  se afasta mais do caso em que  $\alpha = 0.0$  para frequências pequenas,  $\bar{k}/\pi = 1$  e  $\bar{k}/\pi = 2$ , mas tende ao mesmo regime difusivo de  $\alpha = 0.0$  a partir de  $\bar{k}/\pi > 2$ . Uma diferença maior no comportamento de  $b$  vs.  $\bar{k}/\pi$  ocorre quando consideramos os maiores valores de amplitude. Para  $\alpha = -0.6$ , todos os regimes difusivos são superdifusivos, até  $\bar{k}/\pi = 6$ . A difusão torna-se semelhante ao caso sem modulação apenas para  $\bar{k}/\pi = 8$ , isto é, apenas neste valor de frequência, o fato das partículas enfrentarem um valor para  $D(Z)$  que cada vez mais acelera o espalhamento inicial não tem como consequência uma difusão mais rápida que a normal.

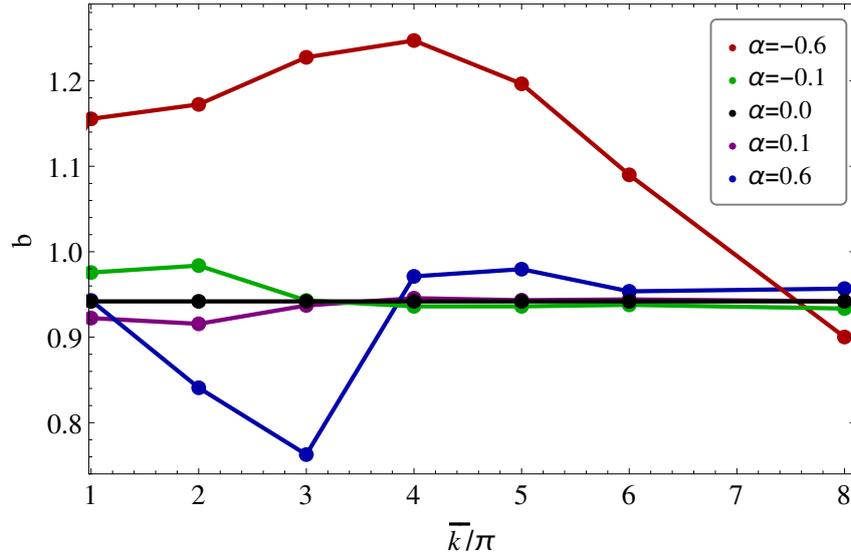


Figura 4.28: Expoente  $b$  vs.  $\bar{k}/\pi$ . Os tempos característicos são  $\tau_d/\tau = 10.0$ ,  $\tau_k/\tau = 1.0$ ,  $\tau_a/\tau = 1.0$ . Cinco valores de  $\alpha$  são considerados, sendo  $\alpha = -0.6, -0.1, 0.1, 0.6$  e o caso sem modulação,  $\alpha = 0.0$ .

Por fim, para  $\alpha = 0.6$ , o espalhamento inicial é atrasado de modo a fazer com que a difusão se torne mais lenta que o caso sem modulação apenas quando  $\bar{k}/\pi = 2$  e  $3$ . Isto devido às partículas enfrentarem um valor para  $D(Z)$  que cada vez mais atrasa este espalhamento inicial. Para as frequências restantes, o valor de  $b$  é semelhante à situação sem modulação, com  $\alpha = 0.0$ . Apesar destas diferenças, para todo o intervalo de  $\bar{k}/\pi$ , o regime é subdifusivo.

Tendo em vista todas as análises apresentadas neste capítulo, é significativa a mudança no tipo de difusão em decorrência da imposição de um coeficiente de difusão não constante e que torna o meio difusivo modelado periodicamente no espaço. As situações em que o regime difusivo se afastou mais do caso sem modulação, tornando a difusão mais rápida, ocorreram quando foram consideradas poucas oscilações ( $1 \leq \bar{k}/\pi \leq 5$ ) e para o maior valor negativo de amplitude ( $\alpha = -0.6$ ). Além disso, o regime difusivo se afastou mais do caso sem modulação, mas tornando a difusão mais lenta, apenas quando  $2 \leq \bar{k}/\pi \leq 3$  e para o maior valor positivo de amplitude ( $\alpha = 0.6$ ).

# Conclusões

Neste trabalho apresentamos um modelo para descrever a difusão de partículas neutras em um líquido isotrópico, mas modulado espacialmente através da imposição de um coeficiente de difusão periódico no espaço. O sistema também foi considerado confinado, onde as partículas podem se difundir e sofrer diferentes processos de adsorção nas superfícies, nas quais um efeito memória foi considerado. Foi proposto um modelo isotrópico, a fim de torná-lo o mais simples possível e também para possibilitar a conexão com outros sistemas que não sejam líquido-cristalinos em sua natureza. Dessa maneira, este modelo pôde elucidar como o processo de difusão ocorre em sistemas confinados e como eles podem ser ajustados ou espacialmente controlados com o objetivo de simular situações experimentais, como no caso de amostras de cristais líquidos esméticos, colestéricos ou nemáticos *twist-bend*.

Na análise da densidade de partículas volumétrica, foi possível observar uma forte influência da amplitude de modulação e frequência espacial. A alteração destes parâmetros, através do coeficiente difusivo, afetou de modo considerável a distribuição volumétrica, onde foi possível observar modulações nas curvas de distribuição. Tais modulações foram notáveis mesmo que a amplitude e frequência fossem pequenas. Por outro lado, a distribuição superficial de partículas foi ligeiramente afetada. Uma diferença nas curvas de adsorção foi mais relevante quando consideramos o valor mais baixo para a frequência espacial, onde tínhamos um coeficiente que oscilava de um valor máximo para um mínimo uma única vez. Este foi o caso onde a curva de adsorção apresentou seu máximo em um menor valor, apesar de todas alcançarem a mesma situação de equilíbrio.

Também estudamos os regimes difusivos que aconteciam nesses sistemas, onde foi possível notar que, controlando a frequência espacial e a amplitude de modulação, ocorreram regimes superdifusivos, normais ou subdifusivos. Neste espalhamento inicial analisado, para grandes valores de frequência, as partículas que avançam ao longo do meio com coeficiente de difusão médio, em direção às superfícies, tem difusão mais rápida ou mais lenta dentro de regiões curtas e, com isso, o regime difusivo se aproximou do caso sem modulação. Para pequenos valores de frequência, dependendo do valor para a amplitude, a variação no coeficiente de difusão é enfrentada pelas partículas em uma região muito maior, resultando em um regime de difusão diferente quando comparado ao caso não modulado.

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, o modelo isotrópico proposto aqui pode se conectar a outros sistemas que não sejam líquido-cristalinos em sua natureza, como em estruturas lamelares que ocorrem em meios biológicos. Além disso, uma melhor investigação do comportamento da difusão em conjunto com adsorção em líquidos estruturados pode ser realizada ao estender este modelo para um meio anisotrópico, através da modificação adequada do coeficiente de difusão, o que também possibilita ampliar o modelo via equação de Poisson, para medir impedância de meios modulados. Também, o modelo pode ser estendido para outros tipos de coordenadas, como as esféricas, o que possibi-

lita incluir estudos sobre cristais líquidos colestéricos ou esméticos confinados em gotas, ou seja, um meio modulado cujas paredes impõem confinamento esférico. Nesta última situação, tanto as equações de volume quanto as de superfície necessitam da formulação para as coordenadas esféricas, bem como a equação de conservação para o número de partículas, garantindo a consistência do método.

# Referências Bibliográficas

- [1] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. CRC press, 2005.
- [2] R. F. d. Nascimento, A. C. A. d. Lima, C. B. Vidal, D. d. Q. Melo, and G. S. C. Raulino, “Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais,” 2014.
- [3] J. Geng, K. Kim, J. Zhang, A. Escalada, R. Tunuguntla, L. R. Comolli, F. I. Allen, A. V. Shnyrova, K. R. Cho, D. Munoz, *et al.*, “Stochastic transport through carbon nanotubes in lipid bilayers and live cell membranes,” *Nature*, vol. 514, no. 7524, pp. 612–615, 2014.
- [4] C. Cheng, G. Jiang, G. P. Simon, J. Z. Liu, and D. Li, “Low-voltage electrostatic modulation of ion diffusion through layered graphene-based nanoporous membranes,” *Nature nanotechnology*, vol. 13, no. 8, pp. 685–690, 2018.
- [5] T. Cherian, D. R. Nunes, T. G. Dane, J. Jacquemin, U. Vainio, T. T. Myllymäki, J. V. Timonen, N. Houbenov, M. Maréchal, P. Rannou, *et al.*, “Supramolecular self-assembly of nanoconfined ionic liquids for fast anisotropic ion transport,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 49, p. 1905054, 2019.
- [6] T. Katayama and K. Morishima, “Time evolution of the heat diffusion phenomenon from the point source near the interface,” *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 133, pp. 170–180, 2018.
- [7] G. Gerber, M. Bensouda, D. A. Weitz, and P. Coussot, “Self-limited accumulation of colloids in porous media,” *Physical review letters*, vol. 123, no. 15, p. 158005, 2019.
- [8] F. Höfling and T. Franosch, “Anomalous transport in the crowded world of biological cells,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, no. 4, p. 046602, 2013.
- [9] V. G. Guimarães, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, F. C. Zola, R. T. de Souza, and R. S. Zola, “Symmetry breaking in an electrolytic cell under ac field and non-identical adsorbing electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 789, pp. 44–49, 2017.
- [10] E. Butkov, *Física matemática*. Livros Técnicos e Científicos, 1988.
- [11] T. L. Bergman, A. S. Lavine, and E. M. Queiroz, *Fundamentos de Transferência de Calor E de Massa*. Grupo Gen-LTC, 2000.
- [12] L. R. Evangelista and E. K. Lenzi, *Fractional diffusion equations and anomalous diffusion*. Cambridge University Press, 2018.

- [13] R. Metzler, J.-H. Jeon, A. G. Cherstvy, and E. Barkai, “Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 44, pp. 24128–24164, 2014.
- [14] I. T. Pedron and R. d. S. Mendes, “Difusao anômala e equações generalizadas de difusao,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 27, no. 2, pp. 251–258, 2005.
- [15] S. V. Dvinskikh, I. Furó, H. Zimmermann, and A. Maliniak, “Anisotropic self-diffusion in thermotropic liquid crystals studied by 1 h and 2 h pulse-field-gradient spin-echo nmr,” *Physical review E*, vol. 65, no. 6, p. 061701, 2002.
- [16] I. Śliwa and A. Zakharov, “Translational diffusion across a free-standing smectic film above the bulk smectic-a–isotropic transition temperature,” *Physical Review E*, vol. 95, no. 1, p. 012704, 2017.
- [17] I. Śliwa and A. Zakharov, “Diffusion processes in freely suspended smectic films,” *Physics of the Solid State*, vol. 59, no. 8, pp. 1648–1655, 2017.
- [18] M. P. Lettinga and E. Grelet, “Self-diffusion of rodlike viruses through smectic layers,” *Physical review letters*, vol. 99, no. 19, p. 197802, 2007.
- [19] C. Ferreiro-Córdova, J. Toner, H. Löwen, and H. H. Wensink, “Long-time anomalous swimmer diffusion in smectic liquid crystals,” *Physical Review E*, vol. 97, no. 6, p. 062606, 2018.
- [20] D.-K. Yang and S.-T. Wu, *Fundamentals of liquid crystal devices*. John Wiley & Sons, 2014.
- [21] D. J. Broer, G. N. Mol, J. A. v. Haaren, and J. Lub, “Photo-induced diffusion in polymerizing chiral-nematic media,” *Advanced Materials*, vol. 11, no. 7, pp. 573–578, 1999.
- [22] A. Cao, R. J. van Raak, and D. J. Broer, “Light-regulated molecular diffusion in a liquid crystal network,” *Soft matter*, vol. 15, no. 23, pp. 4737–4742, 2019.
- [23] R. S. Zola, H. K. Bisoyi, H. Wang, A. M. Urbas, T. J. Bunning, and Q. Li, “Dynamic control of light direction enabled by stimuli-responsive liquid crystal gratings,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 7, p. 1806172, 2019.
- [24] R. de Souza, E. Lenzi, L. Evangelista, A. Martins, and R. Zola, “Surface driven reflection tuning in chiral nematic liquid crystals,” *Optics & Laser Technology*, vol. 120, p. 105745, 2019.
- [25] A. H. Gevorgyan, R. B. Alaverdyan, H. Gharagulyan, M. S. Rafayelyan, and H. Grigoryan, “Diffusion in liquid crystals of two cholesterics with different pitches,” *Journal of Nanophotonics*, vol. 9, no. 1, p. 093591, 2015.
- [26] J. Jiang and D.-K. Yang, “Chirality differentiation by diffusion in chiral nematic liquid crystals,” *Physical Review Applied*, vol. 7, no. 1, p. 014014, 2017.
- [27] T.-H. Wang, M.-F. Liu, and S.-J. Hwang, “Optical sensing of organic vapour based on polymer cholesteric liquid crystal film,” *Liquid Crystals*, vol. 47, no. 9, pp. 1390–1397, 2020.

- [28] S. Perlmutter, D. Doroski, and G. Moddel, “Degradation of liquid crystal device performance due to selective adsorption of ions,” *Applied physics letters*, vol. 69, no. 9, pp. 1182–1184, 1996.
- [29] H. A. Pereira, “Efeito da adsorção iônica seletiva na energia de ancoramento e na orientação molecular de cristais líquidos nemáticos,” 2003.
- [30] I. Jánossy, “Molecular interpretation of the absorption-induced optical reorientation of nematic liquid crystals,” *Physical Review E*, vol. 49, no. 4, p. 2957, 1994.
- [31] A. W. Adamson, A. P. Gast, *et al.*, *Physical chemistry of surfaces*, vol. 15. Interscience publishers New York, 1967.
- [32] R. Zola, F. Freire, E. Lenzi, L. Evangelista, and G. Barbero, “Kinetic equation with memory effect for adsorption–desorption phenomena,” *Chemical physics letters*, vol. 438, no. 1-3, pp. 144–147, 2007.
- [33] R. Zola, E. Lenzi, L. Evangelista, and G. Barbero, “Memory effect in the adsorption phenomena of neutral particles,” *Physical Review E*, vol. 75, no. 4, p. 042601, 2007.
- [34] R. S. Zola, “Estudo de adsorção-dessorção: Equação cinética e efeito memória,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2007.
- [35] V. G. Guimaraes, H. V. Ribeiro, Q. Li, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and R. S. Zola, “Unusual diffusing regimes caused by different adsorbing surfaces,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 9, pp. 1658–1666, 2015.
- [36] A. Sharifi-Viand, M. Mahjani, and M. Jafarian, “Investigation of anomalous diffusion and multifractal dimensions in polypyrrole film,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 671, pp. 51–57, 2012.
- [37] M. Sivan and O. Farago, “Non-steady-state diffusion in two-dimensional periodic channels,” *Physical Review E*, vol. 99, no. 2, p. 022141, 2019.
- [38] C. Zoppou and J. Knight, “Analytical solutions for advection and advection-diffusion equations with spatially variable coefficients,” *Journal of Hydraulic Engineering*, vol. 123, no. 2, pp. 144–148, 1997.
- [39] C. Zoppou and J. Knight, “Analytical solution of a spatially variable coefficient advection–diffusion equation in up to three dimensions,” *Applied Mathematical Modelling*, vol. 23, no. 9, pp. 667–685, 1999.
- [40] D. Lastochkin and M. Favelukis, “Bubble growth in a variable diffusion coefficient liquid,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 69, no. 1, pp. 21–25, 1998.
- [41] M. Recanello, E. Lenzi, A. Martins, Q. Li, and R. Zola, “Extended adsorbing surface reach and memory effects on the diffusive behavior of particles in confined systems,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 151, p. 119433, 2020.
- [42] D. Cooney, “Adsorption design for wastewater treatment, crc pres,” *INC., Boca Raton, Florida, USA*, 1999.
- [43] G. Crini, “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment,” *Progress in polymer science*, vol. 30, no. 1, pp. 38–70, 2005.

- [44] A. Dąbrowski, “Adsorption—from theory to practice,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 93, no. 1-3, pp. 135–224, 2001.
- [45] L. V. A. Gurgel, “Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de pb (ii), cd (ii), cr (vi) e cu (ii).,” 2007.
- [46] M. Brady and G. McKay, “Characterization of adsorbents: Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater,” 1996.
- [47] G. W. Castellan, *Físico-química*. Livros Técnicos e Científicos, 1972.
- [48] J. E. Villate, “Introdução aos sistemas dinâmicos: uma abordagem prática com máxima,” 2011.
- [49] P. M. Whelan and M. J. Hodgson, *Essential Principles Of Physics*. London, 1987.
- [50] K. F. Riley, M. P. Hobson, and S. J. Bence, *Mathematical methods for physics and engineering: a comprehensive guide*. Cambridge university press, 2006.
- [51] G. Job and R. Rüffler, “Mass action and concentration dependence of chemical potential,” in *Physical Chemistry from a Different Angle*, pp. 153–186, Springer, 2016.
- [52] W. J. Moore, *Físico-química-vol. 2*, vol. 2. Editora Blucher, 1976.
- [53] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979.
- [54] E. L. Cussler and E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge university press, 2009.
- [55] A. A. Tateishi, *Processos estocásticos e difusão anômala em sistemas complexos*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2013.
- [56] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, vol. 1. Elsevier, 2001.
- [57] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen,” *Annalen der physik*, vol. 4, 1905.
- [58] A. A. Tateishi, “Desenvolvimento do conceito de difusão: de fourier ao modelo de pente,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [59] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.,” *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [60] K. V. Kumar and V. Favere, “Reply to comments on ‘chitosan functionalized with 2 [-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl] 4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (ii) adsorption’ by yuh-shan ho: discussion on pseudo second order kinetic expression,” *Polymer*, vol. 47, no. 6, pp. 1772–1773, 2006.
- [61] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, and D. Smith, “786. studies in adsorption. part xi. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,” *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 3973–3993, 1960.

- [62] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical methods for physicists*. American Association of Physics Teachers, 1999.
- [63] D. G. Duffy, *Transform methods for solving partial differential equations*. CRC press, 2004.
- [64] G. Barbero and L. Evangelista, “Adsorption phenomenon of neutral particles and a kinetic equation at the interface,” *Physical Review E*, vol. 70, no. 3, p. 031605, 2004.
- [65] H. L. Guidorizzi, “Um curso de cálculo, v. 1,” *Editora LTC*, vol. 5, 2001.
- [66] R. J. LeVeque, *Finite difference methods for ordinary and partial differential equations: steady-state and time-dependent problems*. SIAM, 2007.
- [67] M. E. Davis, *Numerical methods and modeling for chemical engineers*. Courier Corporation, 2013.
- [68] S. Mazumder, *Numerical methods for partial differential equations: finite difference and finite volume methods*. Academic Press, 2015.
- [69] J. D. Hoffman and S. Frankel, *Numerical methods for engineers and scientists*. CRC press, 2018.
- [70] P. J. Prince and J. R. Dormand, “High order embedded runge-kutta formulae,” *Journal of Computational and Applied Mathematics*, vol. 7, no. 1, pp. 67–75, 1981.
- [71] B. Gough, *GNU scientific library reference manual*. Network Theory Ltd., 2009.
- [72] P.-G. De Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, vol. 83. Oxford university press, 1993.
- [73] S. V. Dvinskikh, “Nuclear magnetic resonance studies of translational diffusion in thermotropic ionic liquid crystals,” *Liquid Crystals*, vol. 47, no. 13, pp. 1975–1985, 2020.
- [74] L. Alvarez, M. P. Lettinga, and E. Grelet, “Fast diffusion of long guest rods in a lamellar phase of short host particles,” *Physical review letters*, vol. 118, no. 17, p. 178002, 2017.
- [75] R. G. Thorne and C. Nicholson, “In vivo diffusion analysis with quantum dots and dextrans predicts the width of brain extracellular space,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, no. 14, pp. 5567–5572, 2006.
- [76] C. Englert, I. Nischang, C. Bader, P. Borchers, J. Alex, M. Pröhl, M. Hentschel, M. Hartlieb, A. Traeger, G. Pohnert, *et al.*, “Photocontrolled release of chemicals from nano-and microparticle containers,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 9, pp. 2479–2482, 2018.
- [77] J.-H. Lee, T. J. Atherton, V. Barna, A. De Luca, E. Bruno, R. G. Petschek, and C. Rosenblatt, “Direct measurement of surface-induced orientational order parameter profile above the nematic-isotropic phase transition temperature,” *Physical review letters*, vol. 102, no. 16, p. 167801, 2009.

- [78] P. A. M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*. No. 27, Oxford university press, 1981.
- [79] M. Fernandes, E. Lenzi, L. Evangelista, Q. Li, R. Zola, and R. de Souza, “Diffusion and adsorption-desorption phenomena in confined systems with periodically varying medium,” *Chemical Engineering Science*, p. 116386, 2020.
- [80] V. G. Guimarães, “Adsorção-dessorção de partículas neutras em sistemas com superfícies não-idênticas,” Master’s thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2015.