

## Efeito memória no fenômeno de adsorção-dessorção de partículas neutras dispersas em um líquido confinado

## Memory effect on the adsorption-desorption phenomena of neutral particles scattered in a confined liquid

### RESUMO

Este artigo se dedica a resolução analítica de equações que descrevem o efeito memória no fenômeno de adsorção-dessorção de partículas neutras dispersas em um líquido isotrópico confinado, cujas superfícies limitantes admitem adsorção. Concebemos um modelo matemático que relaciona a equação de difusão de partículas com modelos de relaxações das paredes que representam um efeito memória no processo de adsorção de partículas, introduzindo a importância do estado precedente da partícula no volume para o processo de adsorção. Este mesmo modelo foi resolvido de forma analítica por transformadas integrais, sendo aplicada a transformada de Laplace em conjunto do teorema dos resíduos para inversão das funções. As soluções predizem o comportamento dinâmico das funções de densidade de partículas adsorvidas e no volume, com configurações de tempos característicos do sistema. Concluímos com uma análise do segundo momento no volume, que retorna informações descritivas sobre os regimes difusivos regentes. Estendem-se aplicações para os resultados aqui alcançados para processos separativos envolvendo meios complexos, tais como meios biológicos, com *molecular crowding* ou adsorventes porosos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção. Superfícies (Física). Cristais líquidos.

### ABSTRACT

This paper is dedicated to analytic resolution of equations that describe the memory effect on the adsorption-desorption phenomena of neutral particles scattered in an isotropic confined liquid, whose limiting surfaces admit adsorption. We conceive mathematical models linking the diffusion equation of particles to wall relaxation models representing a memory effect in the adsorption process, introducing the importance of the preceding state of the particles in the volume to be adsorbed. This same model was solved analytically by integral transforms, being applied the Laplace transform together with the residue theorem for inversion of functions. The solutions predict the dynamic behavior of adsorbed particles density functions and volume with characteristic system time settings. We conclude with an analysis of the second moment which returns descriptive informations about the regent diffusive regime. The results here archived apply to separative process involving complex bulk density, such as biological media, molecular crowding or porous adsorbents.

**KEYWORDS:** Adsorption. Surfaces (Physics). Liquid crystals.

**Marllon Wadson Ricardo de Araujo Vicente Recanello**  
[marllon@alunos.utfpr.edu.br](mailto:marllon@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Rafael Soares Zola**  
[rzola@utfpr.edu.br](mailto:rzola@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**Fernanda Cavicchioli**  
[fzola@utfpr.edu.br](mailto:fzola@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

**De de Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO Página | 2

Processos adsorptivos correspondem a uma grande seção de interesse industrial, por se tratar de um fenômeno de superfície. Tratando-se da captura de alguma entidade, vem a ser um efetivo mecanismo de separação que pode visar descontaminações, como purificações de efluentes — citando com importância o estudo e papel de zeólitas (JIMENEZ, 2004).

Áreas da ciência, sejam básicas ou aplicadas, beneficiam-se da compreensão total de tais fenômenos, e uma das áreas com aplicações industriais trata-se de meios líquido-cristalinos, que por ser um líquido limitado por superfícies, necessita de uma completa compreensão do processo de difusão e adsorção de partículas no meio, visto que o fenômeno altera o direcionamento das moléculas líquido cristalinas, que por sua vez determinam as propriedades do material (ZOLA, 2007). Manifestações nas superfícies limitantes têm sido investigadas com associações a energia de ancoramento (GUIMARÃES, 2015).

Teoricamente, a conclusão para as variáveis de interesse se dá pela introdução de equações cinéticas para as paredes do sistema. Como demonstrado por ZOLA (2007), tal equação cinética pode ser reformulada com a capacidade de configurar o mecanismo dos processos de adsorção e dessorção. A junção da equação cinética com uma equação de difusão das partículas na amostra cria uma dinâmica no processo, governada pelos parâmetros do sistema de interesse: as densidades de partículas adsorvidas e densidade de partículas no volume, permitindo uma descrição total do fenômeno com base em conhecimentos sobre os tempos característicos do sistema.

Aqui se dedica estudo a um dos possíveis casos de kernels para a equação cinética. Insere-se um kernel capaz de descrever o efeito memória na adsorção, e relatou-se a dessorção como quimissorção usual, complementando trabalhos já reportados. Solucionaram-se de forma analítica nas equações diferenciais as funções de interesse, e concluiu-se o regime difusivo regente na presença destas pontuações por meio de análises de variância.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O problema formula-se em um cenário de um líquido isotrópico confinado com presença de partículas neutras dispersas, admite-se um formato do tipo *slab* de espessura  $d$ , num sistema onde as grandezas físicas dependem apenas da variável dimensional  $z$ . As paredes limitantes estão dispostas em  $z = \pm d/2$ . Uma primeira equação a ser introduzida, de acordo com as idealizações de ZOLA (2007), tem fundamento em conceitos que regem fluidos, tratando-se da equação de difusão para as partículas da amostra, onde  $\rho = \rho(z, t)$ :

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

Equações cinéticas para as paredes limitantes introduzem a ideia de que as partículas dispostas no meio podem ser alocadas em sítios de adsorção dispostos pela superfície, e em ZOLA (2007), esta parte inicialmente de preposições fenomenológicas, com base na corrente de partículas:

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \kappa \rho\left(\frac{-d}{2}, t\right) - \frac{1}{\tau} \sigma(t) \quad (3)$$

Interpreta-se a Eq. (3) em um balanço entre a densidade de partículas imediatamente em frente às paredes limitantes e às partículas já alocadas nos sítios de adsorção, implicando num limite de partículas a serem adsorvidas. O primeiro termo relata o fenômeno de adsorção e o segundo a dessorção. Acompanham os parâmetros relacionados às taxas de adsorção e dessorção,  $\kappa$  e  $1/\tau$ , respectivamente.

A equação cinética na forma da Eq. (3) visualiza-se como uma relaxação simples de natureza markoviana, isto é, soluciona-se para um decaimento exponencial. Assemelha-se com os simples modelos de relaxação formulados por Debye (ROSA, 2017). Relaxações não-exponenciais geralmente indicam que o sistema possui certa memória, casos como estes são encontrados em cenários de relaxação dielétrica, relaxação de stress e em cristais líquidos (ZOLA, 2007), se tratando de processos de natureza não-Markoviana. A ideia do efeito memória é introduzida através de integrais de convolução no tempo com kernels que vem a caracterizar os mecanismos de adsorção e dessorção. Dessa forma, a equação cinética fica disposta com as integrais de memória na Eq. (4):

$$\frac{d\sigma}{dt} = \int_0^t \kappa_0(t-t') \rho(-d/2, t') dt' - \int_0^t K(t-t') \sigma(t') dt' \quad (4)$$

Diferentes escolhas de kernels expandem interpretações diferentes. As integrais de convolução realizam o papel da influência do estado anterior das partículas no presente. A perda gradual de memória tem ideia em um kernel na forma exponencial em decaimento, portando, admitindo que a adsorção possua efeito memória e a dessorção seja retratada usualmente, assumiu-se  $\kappa_0(t) = \kappa/\tau \kappa a \exp\left(-t/\tau \kappa a\right)$  e  $K(t) = (1/\tau^2) \delta(t/\tau)$ ,  $\tau \kappa a$  retratando um tempo característico de relaxação.

A análise de processos com efeito memória na adsorção é visualizada em sistemas onde existe molecular crowding, tais como sistemas biológicos, e adsorventes porosos. O processo requer que partículas estejam próximas aos sítios de adsorção para que sejam adsorvidas, o posicionamento anterior da partícula no volume precede esta ser alocada nas paredes do sistema.

Para admitir particularização, aplicou-se que para  $t = 0$  a distribuição de partículas seja uniforme,  $\rho(z, t=0) = \rho_0$ . Uma segunda condição a ser estipulada ao sistema é a conservação de partículas, dada pela soma das partículas adsorvidas nas paredes e partículas ainda contidas no volume:

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

Procedemos aplicando a transformada de Laplace. As soluções são tangíveis no espaço de Laplace com a tomada da transformada na variável temporal, com  $\mathcal{L}\{\sigma(t)\} = G(s)$  e  $\mathcal{L}\{\rho(z, t)\} = F(z, s)$ . As Eqs. (2) e (4) reescritas em termo da variável de Laplace admitem solução para F e G, particularizadas com a aplicação das condições de contorno previamente discutidas. As soluções dispõem-se em:

Página | 4

$$F(z, s) = \frac{\rho_0}{s} - \frac{\rho_0 \sqrt{\frac{s}{D}} (1 + s \cdot \tau k a) \text{Cosh}\left(\sqrt{\frac{s}{D}} z\right) \text{Sech}\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right)}{s \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \kappa \tau + (1 + s \tau k a)(1 + s \tau) \text{Tanh}\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) \right)} \quad (5)$$

$$G(s) = \frac{\kappa \rho_0 \tau \cdot \text{Tanh}\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right)}{s \left( \sqrt{\frac{s}{D}} \kappa \tau + (1 + s \tau k a)(1 + s \tau) \text{Tanh}\left(\sqrt{\frac{s}{D}} \frac{d}{2}\right) \right)} \quad (6)$$

Basta agora inverter as transformadas obtidas. O processo de inversão de uma transformada de Laplace é dado pelo cálculo da Integral de Bromwich (BUTKOV, 1973), uma integral no plano complexo. Solucionou-se esta em F e G a partir da teoria dos resíduos. Identifica-se que ambas as funções possuem infinitos polos ao igualar o denominador de G(s) e do segundo termo de F(s) a zero. Sabe-se que estes polos são simples e declarou-se que são retratados por  $s = -\beta_n^2$ . Isso possibilitou uma igualdade de reincidência ser estabelecida, esta periodicidade é regida pela Eq. (7) em termos  $X = d\beta_n / 2\sqrt{D}$  e os tempos característicos, que terão sua introdução em breve.

$$\text{Tan}(X) = -\frac{X \tau \cdot \tau D}{(4X^2 \tau - \tau D)(4X^2 \tau k a - \tau D) \tau k} \quad (7)$$

Havendo infinitos resíduos a serem calculados, sabe-se que as inversas são dadas em termos de séries infinitas, cuja soma de termos converge para as variáveis problema. Identificam-se nesta inversão diversos tempos característicos arbitrários, como o tempo de difusão  $\tau D = d^2/D$ ; tempo de adsorção  $\tau k = d/2\kappa$  e os parâmetros de dessorção  $z$ . As inversas de F(s) e G(s) ficam dispostas como  $\rho(Z, t)$  e  $\sigma(t)$ , respectivamente nas Eqs. (8) e (9) com  $Z = z \cdot d/2$ ,  $\theta_1 = (-4X_i^2 \tau + \tau D)(-4X_i^2 \tau k a + \tau D) \tau k$ , e  $\theta_2 = X_i (8X_i^2 \tau \cdot \tau k a - (\tau + \tau k a) \cdot \tau D) \tau k$ ,  $i$  numera o encontro das raízes pela Eq. (7).

$$\rho(Z, t) = \rho_0 + \sum_i \frac{4\tau \cdot \tau D (\tau D - e^{-\frac{4tX_i^2}{\tau D}}) \rho_0 \cdot \text{Cos}(X_i) \cdot \text{Cos}(X_i Z)}{\tau \cdot \tau D^2 + 2\theta_1 + \tau \cdot \tau D^2 \text{Cos}(2X_i) + 8\theta_2 \text{Sen}(2X_i)} \quad (8)$$

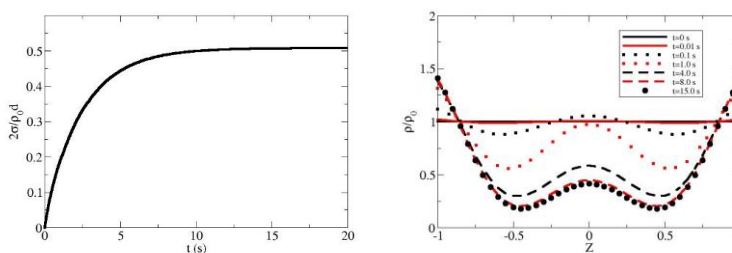
$$\sigma(t) = -\sum_i \frac{2e^{-\frac{4tX_i^2}{\tau D}} (1 - e^{-\frac{4tX_i^2}{\tau D}}) \tau \cdot \tau D^2 \cdot \text{Sen}(2X_i)}{X_i [\tau \cdot \tau D + 2\theta_1 + \tau \cdot \tau D^2 \text{Cos}(2X_i) + 8\theta_2 \text{Sen}(2X_i)]} \quad (9)$$

Em cima da densidade de partículas no volume, por fim, efetuou-se um cálculo de variância em Z. Resultados de variância concluem análises de regimes difusivos (JÚNIOR, 2006), isto é, se o regime difusivo de partículas no volume permaneceu usual, ou alterou para sub ou superdifusivo.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A dinâmica do processo de adsorção é predita pelas Eqs. (8) e (9) e exemplifica-se esta com a escolha arbitrária de tempos característicos. Demonstramos o comportamento do sistema graficamente ao adotarmos um grande número de termos para as duas séries, utilizando da equação de reincidência para computacionalmente pontuar os polos das equações. Para os parâmetros  $\tau D = 30$ ,  $\tau k = 0,8$ ,  $\tau ka = 1$ ,  $\tau = 1$ ,  $\sigma(t)$  e  $\rho(Z, t)$  estão representadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente, com  $\rho(Z, t)$  plotada para diversos tempos.

Figura 1 –  $2\sigma/\rho_0 d$  por tempo. Figura 2 –  $\rho/\rho_0$  por  $Z \in (-1, 1)$  para diferentes tempos.

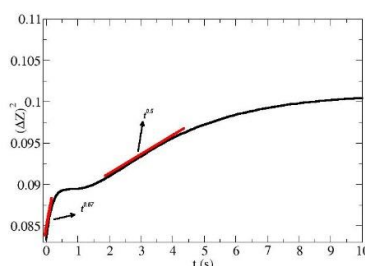


Fonte: autoria própria (2019).

Observa-se na figura 1 uma um percurso suave na adsorção de partículas na superfície, tendendo a um limite de densidade ao longo do tempo. Isso prediz um comportamento típico de adsorções químicas, onde não há devolução de partículas para o volume devido a forte interação adsorvente-adsorvato. O efeito memória adicionado na adsorção tem impacto visualizado na figura 2. O volume se comporta de maneira que com o passar do tempo, mais partículas se dispõem próximas aos sítios de adsorção, se alocando numa faixa próxima as paredes do sistema. Esse posicionamento se dá pela incidência no efeito memória, que introduz a necessidade das partículas estarem próximas dos sítios de adsorção, num pré-requisito para estas serem alocadas.

Encontra-se na figura 3 a variância de Z na densidade de partículas no volume, para os mesmos parâmetros previamente utilizados.

Figura 3 – Variância de Z em  $\rho(Z, t)$  por tempo.



Fonte: autoria própria (2019).

Analisando o gráfico conclui-se que o sistema de difusão de partículas está em constante mudança, mas que se configura predominantemente subdifusivo até o equilíbrio no sistema ser encontrado. Apesar da inserção de uma difusão usual, que resulta da Lei de Fick, a capacidade do sistema adsorver partículas, com o efeito memória aplicado na adsorção, impacta no volume de forma a também alterar seu regime difusivo.

## CONCLUSÃO

A metodologia aplicada nos trabalhos de ZOLA (2007) foi reproduzida com sucesso ao estabelecer séries convergentes para as funções de densidade de partículas adsorvidas e densidade de partículas no volume, permitindo uma descrição dinâmica de um sistema com a adição de kerneis de efeito memória no processo de adsorção e dessorção como quimissorção. O efeito memória veio a contribuir com a situação de modo que o sistema seja produto dos estados que o precederam. Isso resultou numa configuração de partículas no volume que seria favorável para adsorção, nos tempos característicos introduzidos, numa disposição próxima aos sítios de adsorção. Além disso, o regime difusivo operante sofre mudanças em conclusões de variância. Apesar da introdução de formas usuais de difusão, as soluções apresentaram forma subdifusiva.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPQ pela bolsa e incentivo a pesquisa, à UTFPR Campus Apucarana pelo suporte físico e pedagógico, meu orientador pela imensa transmissão de conhecimento, no qual, não mediu esforços para que tal projeto fosse implementado e efetivado. Meus pais e Heloisa, minha namorada, pelo imenso apoio.

## REFERÊNCIAS

- JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquuosos pela Zeólita Natural Escolocita — Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas. *Quim. Nova, Campinas*, 17 jun. 2004.
- ZOLA, Rafael S. Memory Effect in the Adsorption Phenomena of Neutral Particles. *Phys. Rev. E*, [S. l.], p. 042601, 4 abr. 2007.
- GUIMARÃES, Veridiana G. Unusual Diffusing Regimes Caused by Different Adsorbing Surfaces. *Soft Matter*, [S. l.], p. 1658-1666, 23 jan. 2015.
- BUTKOV, Eugene. *Mathematical Physics*. New York (EUA): Addison-Wesley, 1973.
- ROSA, Ester C. F. de Aquino. *Funções de Relaxação Cinéticas Fracionárias*. 2017. Tese (Doutorado em Matemática Aplicada) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), 2017.