

UFF – UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

ROGERIO COSTA HART

ADSORÇÃO SEQUENCIAL ALEATÓRIA UNIDIMENSIONAL DE  
MISTURAS POLIDISPERSAS

NITERÓI

2011

UFF – UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

ROGERIO COSTA HART

ADSORÇÃO SEQUENCIAL ALEATÓRIA UNIDIMENSIONAL DE  
MISTURAS POLIDISPERSAS

Trabalho de Conclusão de  
Curso apresentado à  
Universidade Federal  
Fluminense como requisito  
parcial para a obtenção do  
grau Bacharel em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fabio David Alves Aarão Reis

NITERÓI

2011

H325 Hart, Rogerio Costa.

Adsorção sequencial aleatória unidimensional de misturas polidispersas / Rogerio Costa Hart ; orientador: Fábio David Alves Aarão Reis -- Niterói, 2011.  
27 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, 2011.

Bibliografia: f. 27.

1.SIMULAÇÃO POR COMPUTADOR. 2.POLIDISPERSÃO. I.Reis,Fábio David Alves Aarão, Orientador. II.Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física,Instituição responsável.  
III.Título.

CDD 530.130285

ROGERIO COSTA HART

ADSORÇÃO SEQUENCIAL ALEATÓRIA UNIDIMENSIONAL DE  
MISTURAS POLIDISPERSAS

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Universidade Federal  
Fluminense como requisito parcial para a  
obtenção do grau Bacharel em Física.

Aprovada em 16 de dezembro de 2011.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Fabio David Alves Aarão Reis (orientador)

UFF – Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Anna Maria Nóbrega Chame

UFF – Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Yutao Xing

UFF – Universidade Federal Fluminense

A minha mãe,  
Com todo carinho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida e por sempre abençoar os meus caminhos.

A meus pais, parentes e amigos, principalmente a minha mãe Neusa e minha irmã Sara pelo apoio.

Ao meu orientador Fabio David Alves Aarão Reis pela orientação e incentivo.

A todos os professores com que convivi neste curso.

A todos os alunos da turma pelo carinho e amizade compartilhados, principalmente àqueles que iniciaram esta jornada comigo, pois são 4 anos de convivência e amizade. Em especial à Alan, Antônio, Leonardo e Laís que se formarão comigo e par aqueles que ficaram um pouco para trás como Samir, Pedro, Claudio.

## RESUMO

Estudamos a adsorção superficial irreversível de misturas polidispersas, ou seja, com partículas de diversos tamanhos incidindo no mesmo substrato. Para isso utilizamos simulações computacionais de modelos simples unidimensionais, com distribuições gaussianas dos tamanhos das partículas com diferentes dispersões. Analisamos a evolução temporal do recobrimento, da distribuição das partículas agregadas e do seu valor médio. O recobrimento só começa a depender da dispersão no tamanho incidente quando ele está em torno de 70%. A distribuição de partículas agregadas se distorce com o tempo, e, em tempos longos, adquire um pico em tamanhos pequenos. Para dispersão em torno de  $1/3$  do tamanho médio, os desvios na distribuição de tamanhos agregados aparecem em tempos bastante pequenos, quando o recobrimento não difere do caso monodisperso. O tamanho médio agregado depende da dispersão e tende a valores menores que a média incidente.

### Palavras-chave:

Adsorção; misturas polidispersas; simulações computacionais

## **ABSTRACT**

Irreversible random sequential adsorption of polydisperse mixtures is studied. Computer simulations of one-dimensional models with Gaussian distributions of size of incident particles are used, with several values of dispersion. The time evolution of total coverage, of the size distribution of aggregated particles and of the average aggregated size are analyzed. The coverage starts to depend on the dispersion of the incident size only at values around 70%. The size distribution of aggregated particles evolves in time and, for long times, a second peak appears at small sizes. For a dispersion near 1/3 of the average size, the deviation in the aggregated distribution appears at very short times, when the coverage does not differ from the monodisperse case. The average aggregated size depends on the dispersion and tends to values smaller than the average incident size.

Keywords:

Adsorption; polydisperse mixtures; computer simulations



## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	08
<b>1. ADSORÇÃO SUPERFICIAL</b> .....	09
1.1 Adsorção e desorção.....	09
1.2 Isotermas de adsorção.....	10
1.3 Modelo RSA.....	12
1.4 Aplicação do modelo RSA.....	13
<b>2. MODELO DE ADSORÇÃO DE MISTURAS POLIDISPERSAS</b> .....	16
2.1 Trabalhos anteriores.....	16
2.2 Modelo de Distribuição de Tamanho das Partículas Incidentes.....	17
2.3 Resultados e Discussão.....	17
2.3.1 Evolução do recobrimento.....	17
2.3.2 Distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas.....	18
2.3.2.1 Assimetria na distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas.....	22
2.3.3 Tamanho médio das partículas agregadas.....	24
<b>CONCLUSÃO</b> .....	26
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	27

## **INTRODUÇÃO**

Adsorção é um fenômeno de adesão de moléculas de um fluido a superfícies com as quais elas tem contato podendo ser de sólidos ou líquidos. É um processo espontâneo, resultado do não balanceamento das forças na superfície dos adsorventes e pode ser reversível ou irreversível dependendo de fatores como pressão, temperatura entre outros.

Ela se apresenta em diversas aplicações industriais como catálise, eletroquímica, processos de separação e purificação, vários deles presentes no nosso dia-a-dia. Superfícies muito porosas são excelentes adsorventes, por exemplo, o carvão ativado que é utilizado nos purificadores de água.

Neste trabalho será estudada a adsorção superficial irreversível de misturas polidispersas, ou seja, com variados tamanhos das partículas incidentes. Nosso objetivo é analisar a evolução temporal do recobrimento e da distribuição das partículas agregadas para variadas dispersões na distribuição. Para isso serão utilizadas simulações computacionais de modelos simples unidimensionais.

# 1. ADSORÇÃO SUPERFICIAL

Adsorção é um processo superficial, onde moléculas de um determinado fluido entram em contato com uma superfície e se ligam a ela, de forma reversível ou irreversível. O fluido adsorvido é chamado genericamente adsorbato. Os materiais que possuem superfícies adsorventes são frequentemente denominados substratos ou suportes.

Uma superfície sólida cristalina possui sítios de adsorção, que são pontos onde as moléculas do adsorbato podem se ligar. A grandeza utilizada para expressar o grau de cobertura superficial é conhecida como recobrimento (fractional coverage),  $\theta$ , definida como a razão entre o número de sítios contendo moléculas adsorvidas e o número total de sítios de adsorção.

A taxa de adsorção é a taxa da variação temporal do recobrimento  $d\theta/dt$ .

Experimentalmente pode-se medir a taxa de adsorção, através de diversos métodos. Um deles consiste em se medir a vazão de entrada de um fluido e a sua vazão na saída do sistema, sendo a diferença entre elas a taxa de adsorção. Outro método utilizado é a gravimetria, que utiliza uma microbalança para medir a massa antes e depois da adsorção, sendo a diferença entre as massas devida às moléculas adsorvidas pelo suporte. Estas balanças podem medir massas com precisão de nanogramas.

## 1.1 Adsorção e desorção

A adsorção de moléculas em uma superfície pode ocorrer por dois processos. Na fisissorção (ou adsorção física), devido as interações elétricas entre as moléculas incidentes e as da superfície, há uma distorção na nuvem eletrônica de ambas pela sua aproximação. Esta distorção gera dipolos elétricos e uma atração que faz as moléculas se ligarem à superfície. Esta interação dipolo-dipolo é chamada de interação de Van der Waals, sendo uma interação fraca mas de longo alcance.

O segundo processo é conhecido como quimissorção (ou adsorção química), onde as moléculas adsorvidas estabelecem ligações químicas com as moléculas da superfície. Na maioria dos casos esta ligação é covalente, sendo uma interação de curto alcance mas muito forte.

Uma maneira de distinguir a fisissorção da quimissorção é através da medida da variação de entalpia local, ou seja, através da quantidade de calor liberada durante a ligação com a superfície. Esta variação é da ordem de 200kJ/mol para a quimissorção, e é muito maior do que a da fisissorção, que está em torno de 20kJ/mol.

Assim como as moléculas podem se ligar a uma superfície elas também podem se desligar dela. Neste caso ocorre o que é conhecido como desorção em que a molécula ligada a superfície recebe energia suficiente para vencer a energia de ligação. Quanto menor for a energia de ligação, mais fácil é para a molécula se desligar da superfície, portanto isso ocorre mais frequentemente quando há fisissorção.

Outros processos físico-químicos também podem ocorrer numa superfície. Um deles é chamado de difusão, onde a molécula adsorvida recebe uma quantidade de energia que não é suficiente para desligá-la da superfície, mas que a permite migrar para um outro sítio próximo, ou seja, se mover sobre a superfície. Algumas moléculas também podem passar de uma ligação física para uma química ou vice-versa, ou se dissociarem ao serem adsorvidas.

Por isso podemos classificar fenômenos de adsorção em dois tipos: reversível e irreversível. Na adsorção irreversível, a ligação entre as moléculas adsorvidas e a superfície é extremamente forte, não havendo chance de se desligarem, ou seja, não ocorre desorção. Já na adsorção reversível a ligação não é tão forte, podendo ocorrer também desorção e a difusão. Um fator que influencia o tipo de adsorção é a temperatura, pois quanto maior a temperatura maior é a energia que as moléculas adsorvidas podem adquirir.

## **1.2 Isotermas de adsorção**

A dinâmica de equilíbrio entre a adsorção e a desorção depende de outro fator importante: a pressão do adsorbato, pois quanto maior a pressão, mais moléculas colidem com a superfície e podem ser adsorvidas. A equação que relaciona o recobrimento  $\theta$  com a pressão, à temperatura constante, é chamada de isoterma de adsorção.

Existem vários tipos de isotermas. Como exemplo, será apresentada uma das mais simples, a isoterma de Langmuir.

Ela é baseada em três premissas:

- A adsorção não pode prosseguir além de uma única camada (monocamada);
- Todos os sítios são equivalentes, ou seja, a superfície é uniforme;
- A habilidade de uma molécula se fixar à superfície independe da ocupação dos sítios vizinhos;

Definimos taxas constantes de adsorção  $k_a$  e de desorção  $k_d$ .

A taxa de variação do recobrimento, considerando apenas a adsorção, depende linearmente da pressão  $p$  do fluido em contato e do número de sítios livres na superfície  $N(1 - \theta)$ , onde  $N$  é o número total de sítios. Assim, temos

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad . \quad (1)$$

A taxa de variação de  $\theta$ , considerando apenas desorção, depende linearmente do número de moléculas adsorvidas,  $N\theta$ , assim

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad . \quad (2)$$

No equilíbrio entre a adsorção e a desorção, temos

$$k_a p N (1 - \theta) = k_d N \theta \quad , \quad (3)$$

de onde vem

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad , \quad (4)$$

$$\text{onde } K = \frac{k_a}{k_d} \quad . \quad (5)$$

A equação (4) é conhecida como a isoterma de Langmuir.

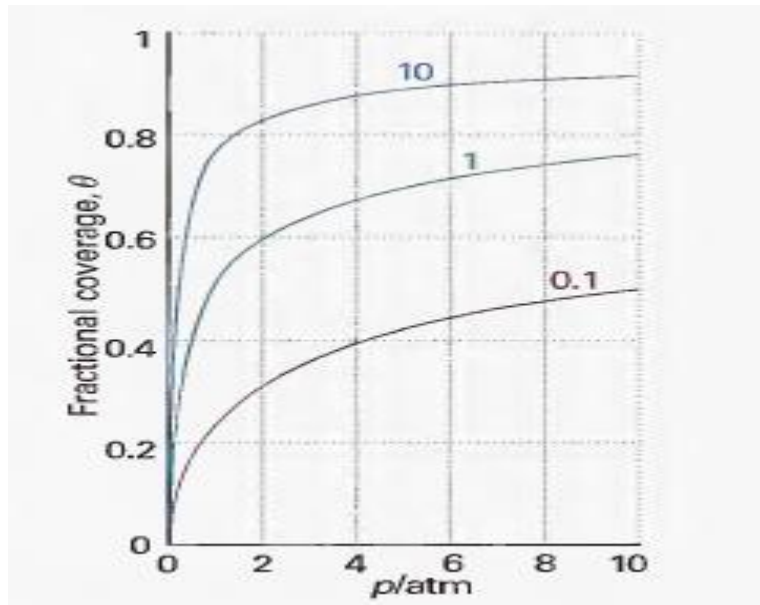


Fig.1.1 Exemplo de uma Isoterma de Langmuir para diferentes valores de  $K$  [1].

### 1.3 Modelo RSA (Random Sequential Adsorption)

O RSA é um modelo simples para adsorção de uma camada molecular em uma superfície. Ele parte das seguintes premissas:

- A superfície é discretizada, formando uma rede, e todos os sítios possuem a mesma probabilidade de serem escolhidos pela molécula incidente.

- As moléculas incidentes na superfície também tem tamanho discreto, podendo ocupar um conjunto de sítios conectados da superfície. O tamanho da molécula é geralmente denotado pelo número de sítios que ela ocupa.

- As moléculas incidem sequencialmente na superfície, ou seja, a cada passo do processo uma molécula incide na superfície em uma posição escolhida aleatoriamente.

- Para a partícula incidente ser adsorvida, é necessário que a rede tenha um conjunto de sítios livres com a forma da partícula (a partir de um sítio de incidência escolhido para uma posição de referência da molécula). Em outras palavras, que a forma da partícula incidente se encaixe completamente nos sítios vizinhos. Caso contrário, a tentativa de adsorção será rejeitada.

Para moléculas incidentes com tamanho maior que 1, dificilmente a superfície será totalmente recoberta.

- Assim como a isoterma proposta por Langmuir, o modelo supõe que: a adsorção não pode prosseguir além de uma única camada (monocamada); todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme; a habilidade de uma molécula se fixar à superfície independe da ocupação dos sítios vizinhos.

- Se as moléculas adsorvidas puderem desorver, a adsorção é reversível; caso contrário, ela é irreversível. Estudaremos aqui apenas o segundo caso, mais adequado para quimissorção.

- Se as moléculas adsorvidas puderem se mover, o modelo inclui difusão superficial (que também não será considerada aqui).

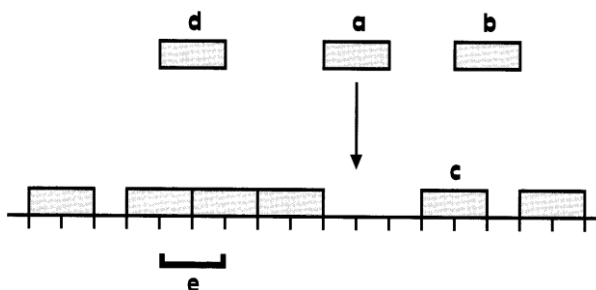


Fig. 1.2 Exemplo de deposição no modelo RSA [2]

Na figura 1.2 ilustramos a dinâmica de adsorção no modelo RSA unidimensional, ou seja, para deposição de uma linha discretizada. A molécula *a* adsorve na superfície. A molécula *b* será rejeitada ao menos que *c* sofra difusão e dê um passo a esquerda; se isso acontecer, *b* será aceito. Já a molécula *d* será rejeitada mesmo que aconteça um passo de difusão, pois não existirá espaço suficiente em *e*.

## 1.4 Aplicação do modelo RSA

Como exemplo, apresentaremos resultado para o modelo RSA irreversível de moléculas lineares de tamanho fixo em uma rede unidimensional, considerando diversos tamanhos.

Na figura 1.3, vemos a evolução temporal da adsorção de moléculas de tamanhos 2, 4 e 8 em uma rede de 1024 sítios. Os tempos de deposição são contados em unidades de número de tentativas de depositar uma monocamada completa, ou seja, em uma unidade de tempo toda a superfície seria coberta se todas as moléculas fossem aceitas.

Pode-se perceber que existe um valor de saturação no recobrimento (recobrimento máximo) e que este depende do tamanho das moléculas adsorvidas. Para o tamanho 2  $\theta_{\infty} \approx 0,87$ , para o tamanho 4  $\theta_{\infty} \approx 0,80$  e para o tamanho 8,  $\theta_{\infty} \approx 0,77$

Observa-se que o recobrimento tem convergência exponencial para o valor da saturação [2](exemplo fig.1.3), ou seja:

$$\theta(t) = \theta_{\infty}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (6)$$

onde  $\theta_{\infty}$  é o recobrimento de saturação e  $\tau$  é chamado tempo de saturação.

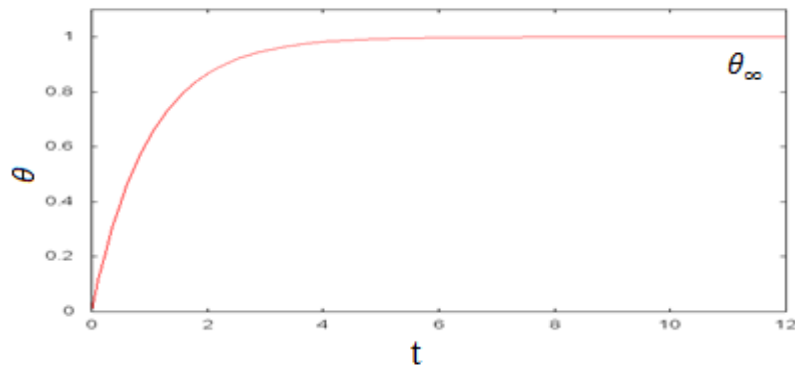


Fig 1.3 Exemplo de um gráfico com convergência exponencial de (6)

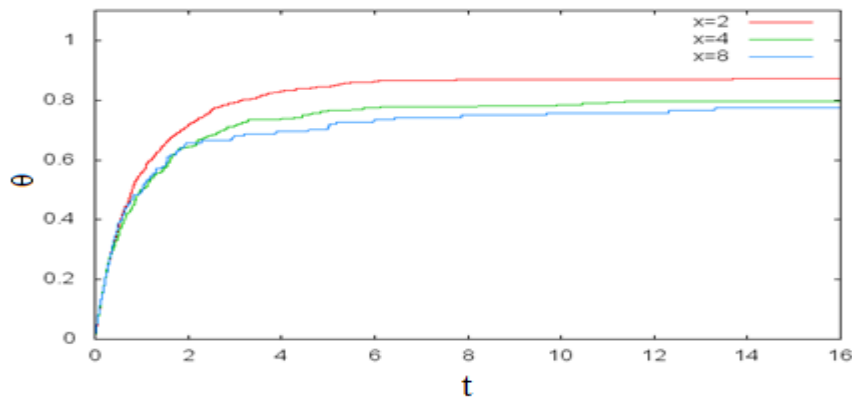


Fig 1.4 Gráfico da evolução temporal do recobrimento usando o modelo RSA, para  $L=1024$ , onde na legenda  $x$  é o tamanho da partícula incidente.



Analisando o gráfico temos para o tamanho 2  $\tau \approx 2,55$  , para o tamanho 4  $\tau \approx 3,20$   
e para o tamanho 8  $\tau \approx 4,40$

## **2. MODELO DE ADSORÇÃO DE MISTURAS POLIDISPERSAS**

### **2.1 - Trabalhos anteriores**

Alguns trabalhos já foram realizados nesta linha, com diversos modelos, e apresentaram resultados relevantes para o presente trabalho. Antes de apresentar o modelo proposto para este estudo, serão revistos alguns trabalhos anteriores e seus resultados mais importantes.

Nas Refs. [3] e [4], foram apresentados estudos de RSA em superfícies bidimensionais, considerando partículas incidentes com tamanhos diversos. Em [3], foi considerada adsorção reversível, de partículas de diferentes tamanhos e formas. A dinâmica do recobrimento não só depende do tamanho das moléculas incidentes, mas também da simetria delas. A adsorção de partículas mais simétricas faz com que o recobrimento máximo atinja valores mais elevados comparados com partículas menos simétricas. Dentre as partículas simétricas as que atingem maiores recobrimentos são as lineares. Na Ref. [4], foram medidos recobrimento de saturação e tempo de relaxação para misturas de vários tamanhos com distribuições uniformes, também se observando o efeito da simetria dos objetos depositados. Na Ref. [5], foi apresentado um estudo da adsorção de partículas circulares numa superfície contínua. Foi considerado um modelo de partículas incidentes com distribuição uniforme. Foi apresentada a evolução do tamanho médio das partículas adsorvidas com o recobrimento. Quanto mais larga a distribuição de tamanho de partículas, menor é o tamanho médio das partículas adsorvidas, pois com o aumento do recobrimento, a superfície tende a adsorver melhor as partículas de tamanhos menores.

Na Ref. [8], foram apresentados resultados experimentais que comprovam a preferência do substrato em adsorver partículas de tamanhos menores, ou seja, a polidispersividade é um fator extremamente importante para a dinâmica do recobrimento.

## 2.2 Modelo de Distribuição de Tamanho das Partículas incidentes

Neste trabalho, será utilizado o modelo RSA irreversível unidimensional com probabilidade de uma partícula de tamanho  $x$  incidir sobre a superfície dada por uma distribuição gaussiana discretizada. A função distribuição a ser discretizada é

$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)}, \quad (7)$$

onde  $x$ ,  $\mu$  e  $\sigma$  são inteiros :  $\mu$  é o tamanho médio das partículas incidentes,  $\sigma$  é o desvio padrão da distribuição e  $x$  é o tamanho da partícula incidente escolhida.

É necessário renormalizar esta função pelo fato de  $x$  ser inteiro positivo, assim será utilizada a probabilidade normalizada

$$P(x, \mu, \sigma) = \frac{f(x, \mu, \sigma)}{\sum_{x=0}^{\infty} f(x, \mu, \sigma)}. \quad (8)$$

## 2.3 Resultados e Discussão

As simulações foram feitas utilizando o método de Monte Carlo, no qual os pontos de incidência gerados são escolhidos aleatoriamente entre todos os sítios de uma rede unidimensional, com tamanho  $L=2^{15}$ . Para realizar as medições foram geradas mil configurações partindo da superfície vazia. Os tempos são contados em unidades de número de tentativas de depositar uma monocamada completa, ou seja, em uma unidade de tempo toda a superfície seria coberta se todas as moléculas fossem aceitas.

### 2.3.1 Evolução do recobrimento

O primeiro resultado a ser analisado é a evolução temporal do recobrimento (fig 2.1).

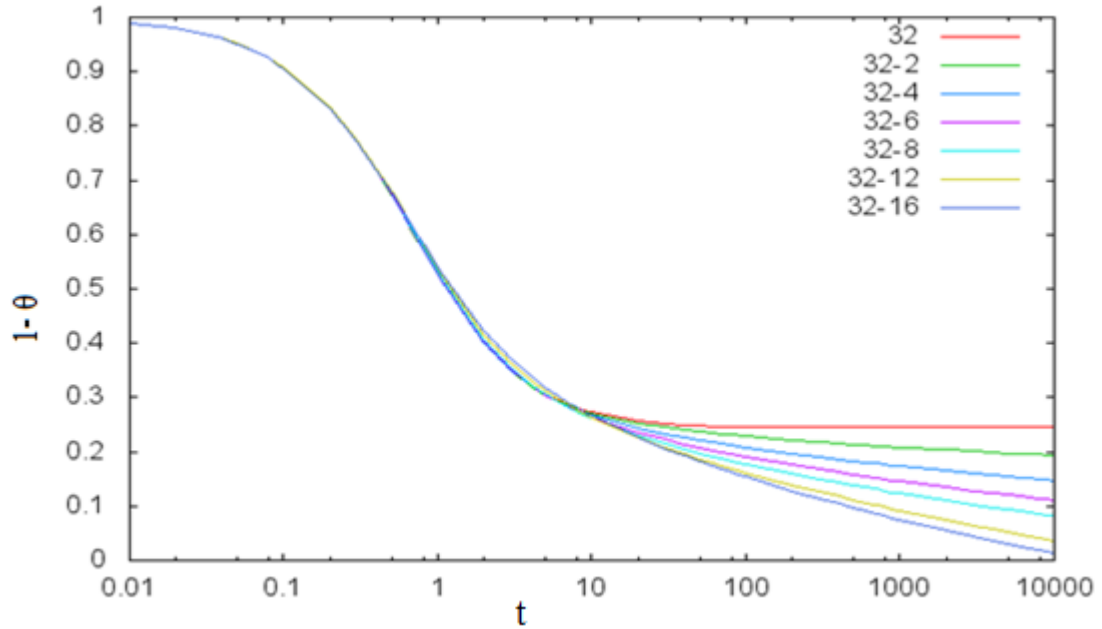


Fig 2.1 Evolução temporal da fração de substrato descoberta na deposição de misturas polidispersas com distribuições Gaussianas de tamanhos, para  $\mu = 32$  e diversas dispersões.

Pode-se ver no gráfico que até  $t \sim 10$  s todas as curvas tem o mesmo comportamento, ou seja, a dispersão pouco influencia o recobrimento até este tempo, mesmo ele atingindo valores superiores a 70%. Em tempos maiores, vemos o efeito da dispersão.

Para tamanho fixo o recobrimento tende a ter um valor de recobrimento máximo diferente de 1. Já nestas misturas, as partículas tendem a recobrir toda a superfície, mas a velocidade com que isso acontece depende da dispersão. Quanto maior a dispersão, mais rápida é a convergência para  $\theta = 1$ , ou seja, menor é o tempo de relaxação.

Estimamos os tempos de relaxação  $t_{\sigma=4} = 2 \times 10^9$ ,  $t_{\sigma=6} = 1,6 \times 10^7$ ,  $t_{\sigma=8} \approx 7 \times 10^5$ ,  $t_{\sigma=12} \approx 4,2 \times 10^4$ ,  $t_{\sigma=16} \approx 1,4 \times 10^4$ . Na maioria dos casos, estes tempos são muito superiores aos tempos de simulação, portanto podem aparecer desvios destes valores em tempos maiores. Em todo caso, eles dão idéia do rápido aumento do tempo de relaxação quando se reduz a dispersão da distribuição incidente.

### 2.3.2 Distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas

Nas Figs. 2.2 a 2.9, apresentamos as distribuições das partículas incidentes e a distribuição das partículas agregadas para tamanho incidente médio 32 e diversas dispersões, em vários instantes de tempo.

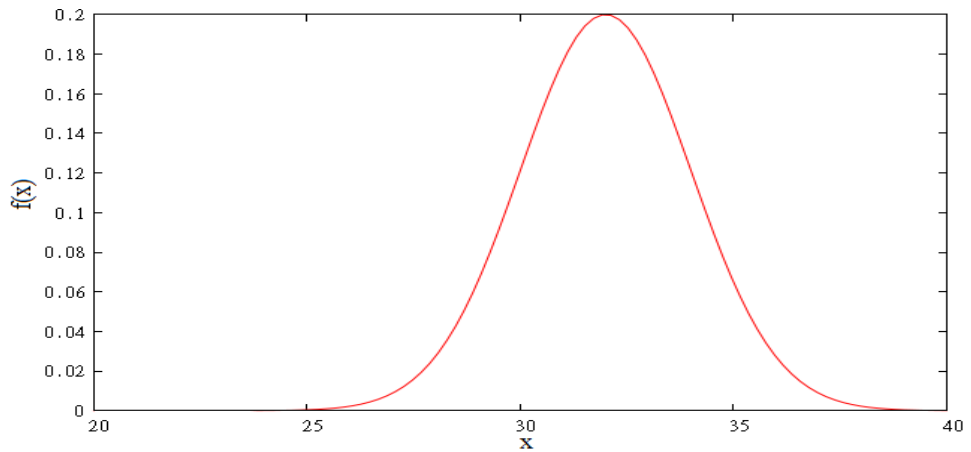


Fig. 2.2 Distribuição de tamanho das partículas incidentes para  $\mu = 32$ ;  $\sigma = 2$ , onde  $f(x)$  é a probabilidade de uma partícula de tamanho  $x$  incidir na superfície .

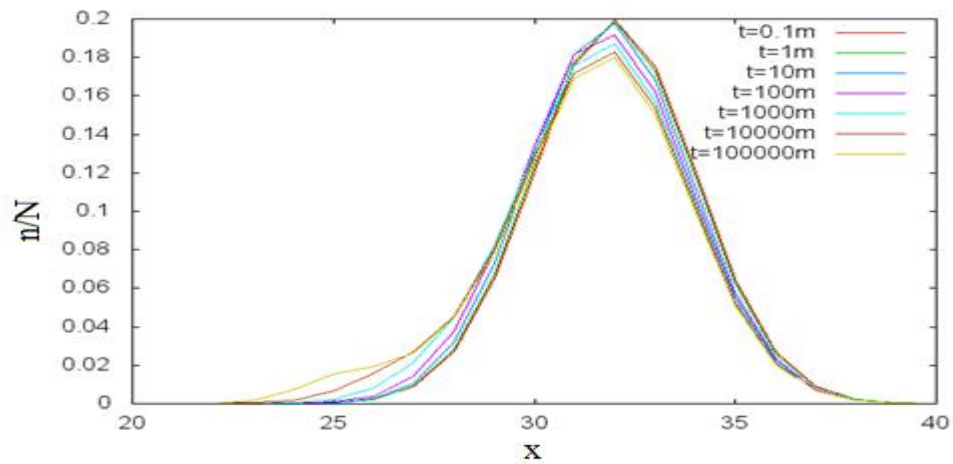


Fig. 2.3 Evolução temporal da função de distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas para  $\mu = 32$ ;  $\sigma = 2$  , onde  $x$  é o tamanho da partícula,  $n$  é o número de vezes que uma partícula de tamanho  $x$  foi adsorvida e  $N$  é o numero total de partículas adsorvidas

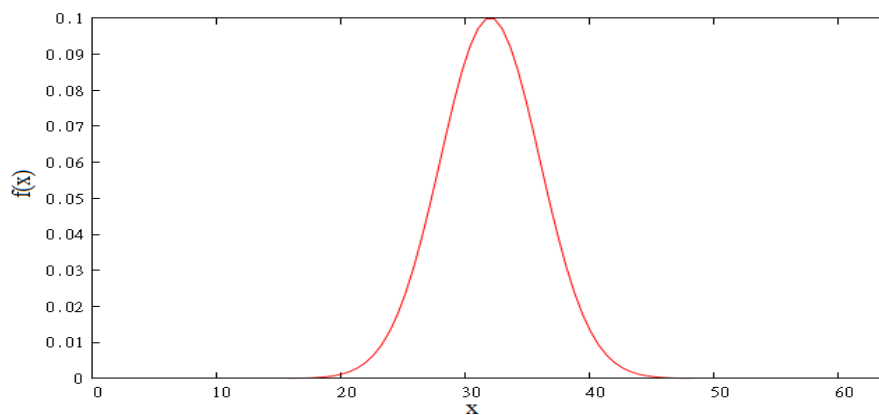


Fig. 2.4 Distribuição de tamanho das partículas incidentes para  $\mu = 32$  e  $\sigma = 4$ , onde  $f(x)$  é a probabilidade de uma partícula de tamanho  $x$  incidir na superfície.

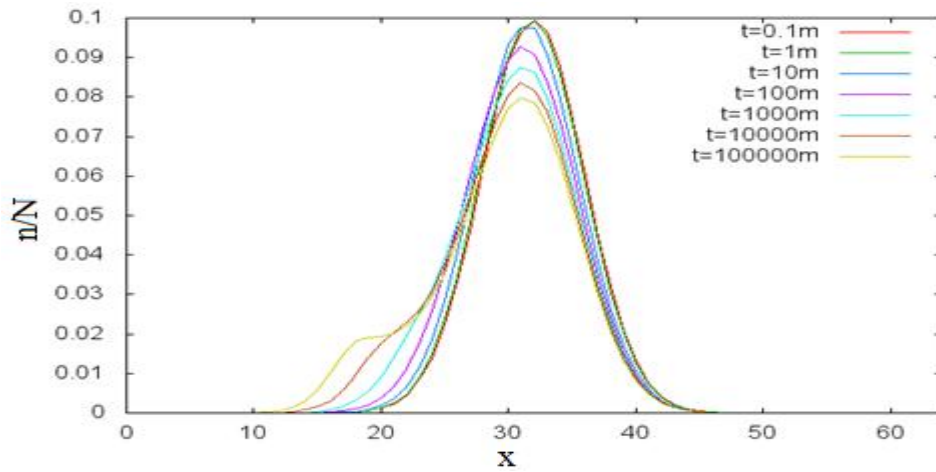


Fig. 2.5 Evolução temporal da função de distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas para  $\mu = 32$  e  $\sigma = 4$ , onde  $x$  é o tamanho da partícula,  $n$  é o número de vezes que uma partícula de tamanho  $x$  foi adsorvida e  $N$  é o numero total de partículas adsorvidas.

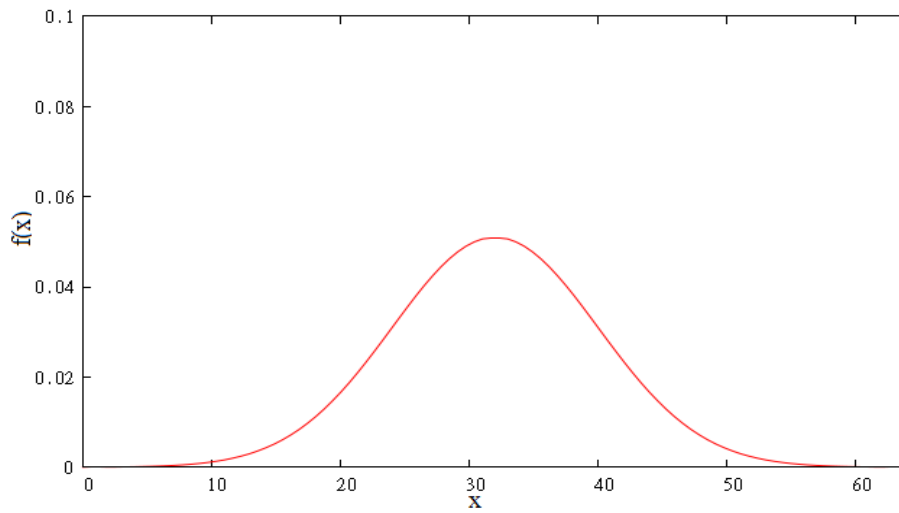


Fig. 2.6 Distribuição de tamanho das partículas incidentes para  $\mu = 32$  e  $\sigma = 8$ , onde  $f(x)$  é a probabilidade de uma partícula de tamanho  $x$  incidir na superfície.

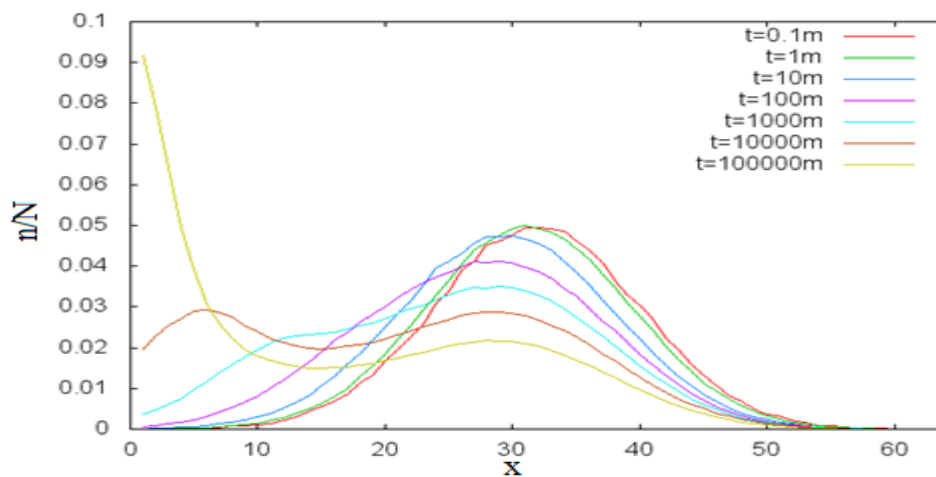


Fig. 2.7 Evolução temporal da função de distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas para  $\mu = 32$ ;  $\sigma = 8$ , onde  $x$  é o tamanho da partícula,  $n$  é o número de vezes que uma partícula de tamanho  $x$  foi adsorvida e  $N$  é o numero total de partículas adsorvidas.

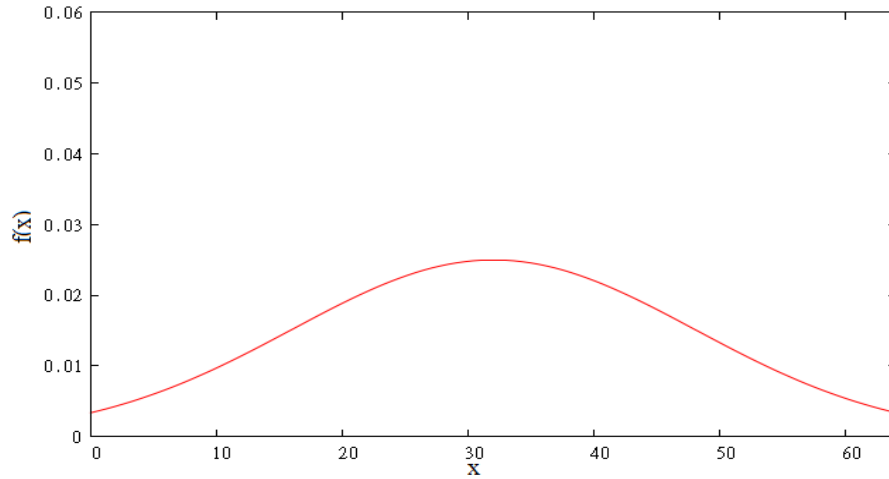


Fig. 2.8 Distribuição de tamanho das partículas incidentes para  $\mu = 32$  e  $\sigma = 16$ , onde  $f(x)$  é a probabilidade de uma partícula de tamanho  $x$  incidir na superfície.

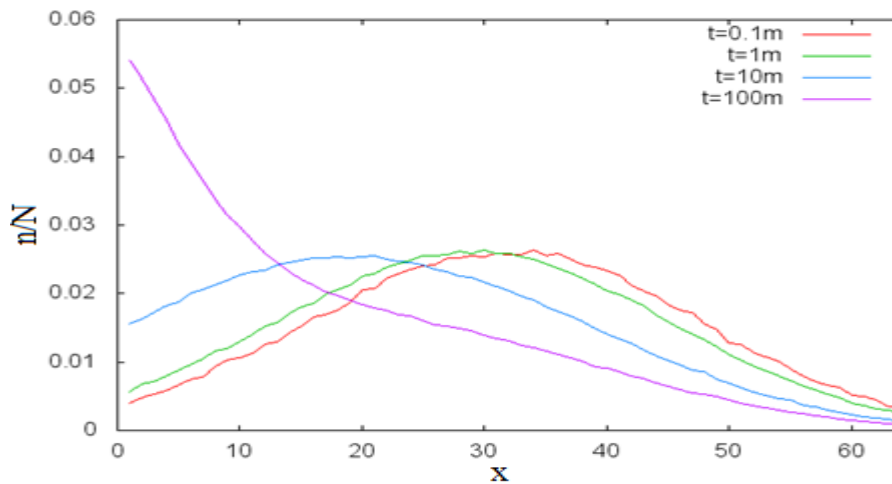


Fig. 2.9 Evolução temporal da função de distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas para  $\mu = 32$ ;  $\sigma = 16$ , onde  $x$  é o tamanho da partícula,  $n$  é o número de vezes que uma partícula de tamanho  $x$  foi adsorvida e  $N$  é o numero total de partículas adsorvidas.

Para dispersões  $\sigma = 2, 4$  e  $8$ , em tempos curtos (até  $t=1$ ), a distribuição das partículas adsorvidas é praticamente igual à distribuição das partículas incidentes. Note que isso acontece apesar de o recobrimento estar em torno de 50% neste tempo para todas as dispersões, ou seja, cerca de 50% das tentativas de deposição foram recusadas.

Por outro lado, para dispersão  $16$ , a distribuição em  $t=1$  já tem uma diferença significativa em relação à distribuição incidente.

Para tempos intermediários, percebe-se um deslocamento do pico da distribuição de tamanhos adsorvidos para valores menores que a média. O tempo em que este desvio ocorre e a velocidade com que o pico se desloca para a esquerda depende da dispersão da distribuição incidente.

Para tempos grandes, forma-se um segundo pico na região de menores tamanhos, que também se desloca para a esquerda até a predominância das partículas adsorvidas de tamanho 1, que sempre podem ser adsorvidas. Isso se deve ao fato de que, para tempos cada vez maiores, temos uma saturação da superfície, de maneira que apenas as partículas pequenas tem chance de ser aceitas. A formação deste pico menor também depende da dispersão da curva incidente: quanto maior a dispersão, mais rapidamente ele se forma, devido ao fluxo mais intenso de partículas pequenas e à mais frequente rejeição das partículas grandes.

### 2.3.2.1 Assimetria na distribuição de tamanhos das partículas adsorvidas

Pelo fato de existir, a partir de um determinado tempo, uma distorção na distribuição das partículas agregadas, analisamos a evolução temporal da assimetria desta distribuição.

Definimos o coeficiente de assimetria como

$$s = \frac{\sum \langle (x_i - x_{medio})^3 \rangle}{\sum \langle (x_i - x_{medio})^2 \rangle^{3/2}} \quad (8)$$

Este coeficiente mede o quanto uma distribuição é assimétrica em relação ao seu valor médio. O lado da distribuição com cauda mais pesada determina o sinal de  $s$ . No nosso caso, o deslocamento do tamanho médio agregado para valores abaixo de 32 (média incidente) deixa uma cauda mais pesada à direita, o que leva a valores positivos de  $s$ .

Na Fig. 2.6, apresentamos a evolução temporal da diferença entre o coeficiente de assimetria da distribuição de tamanho das partículas agregadas e da distribuição incidente (pela limitação de o tamanho das partículas incidentes ser sempre maior ou igual a 1, ela é naturalmente assimétrica).



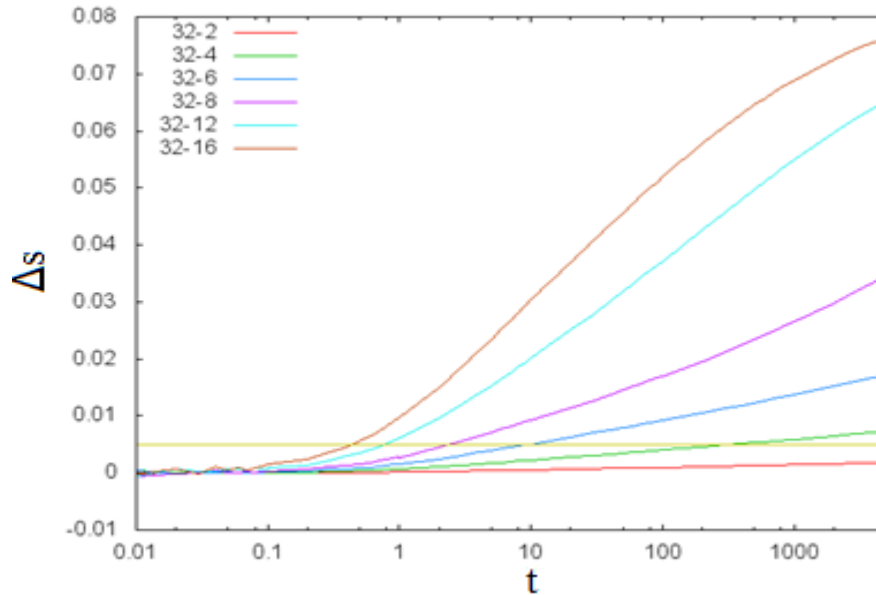


Fig 2.10 Evolução temporal da diferença entre o coeficiente assimetria da distribuição de tamanhos de partículas adsorvidas e da distribuição incidente. Na legenda, o primeiro número representa o tamanho médio das partículas incidentes e o segundo a dispersão.

Pode-se ver que a assimetria para tempos muito baixos tende a zero, ou seja, a curva se distorce muito pouco, permanecendo praticamente simétrica. Um fato interessante é que para tempos maiores que aproximadamente 1 a assimetria parece crescer linearmente com o logaritmo do tempo. Esta evolução linear só desaparece quando a superfície esta quase toda recoberta, como pode-se ver no caso 32-16. Devido à saturação da superfície,  $s$  tende a um valor constante.

Analisando as distribuições de tamanhos das partículas adsorvidas (Figs. 2.2 a 2.9) e observando a evolução do coeficiente de assimetria (Fig. 2.10), pode-se perceber que elas começam a se distorcer quando  $\Delta s \approx 0.005$ . O instante de tempo em que isso ocorre será chamado tempo de distorção e é mostrado na Fig. 2.11 em função da dispersão da distribuição incidente. Como esperado, este tempo diminui com o aumento daquela dispersão.

Para  $\sigma = 2, 4$  e  $8$ , como foi visto anteriormente, a distribuição das partículas adsorvidas leva tempos maiores que  $1$  para se distorcer; já para  $\sigma = 16$ , este tempo é menor que  $1$ .

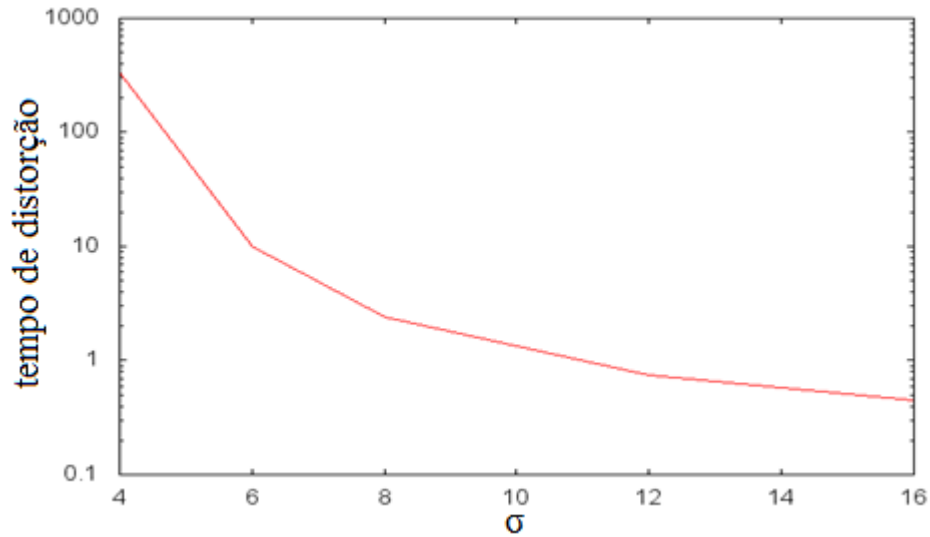


Fig 2.11 Tempo de distorção da distribuição das partículas incidentes por dispersão, para  $\Delta s=0.005$ .

### 2.3.3 Tamanho médio das partículas agregadas

Vemos a evolução temporal do tamanho médio das partículas agregadas na fig.2.12.

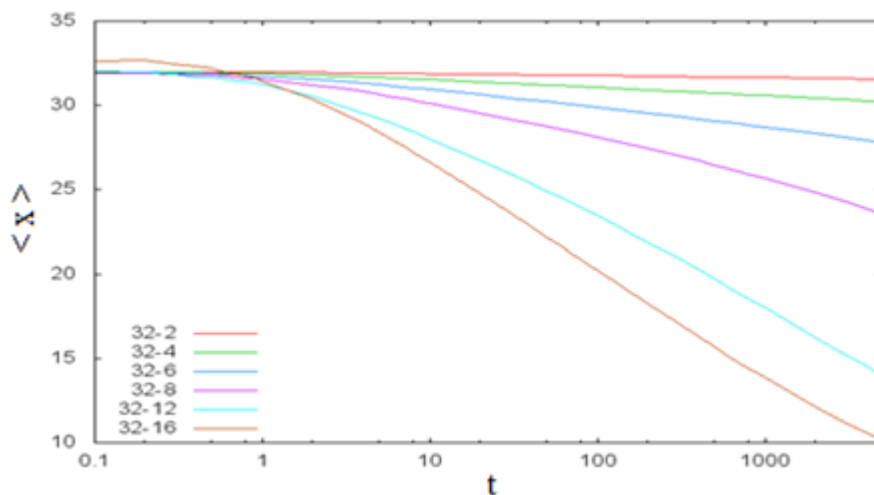


Fig. 2.12 – Evolução temporal do tamanho médio das partículas agregadas para diversas dispersões da distribuição incidente.

Para dispersões pequenas ( $\sigma = 2$  ou  $4$ ), o tamanho médio das partículas agregadas varia muito pouco com o tempo. Aumentando-se a dispersão, o tamanho médio das partículas agregadas tende mais rapidamente a valores abaixo da média incidente.

Comparando os resultados da Fig. 2.1 (evolução do recobrimento) com as distribuições de tamanhos agregados e seus valores médios (em particular, Figs. 2.11 e 2.12), observamos que as distorções na distribuição agregada geralmente aparecem antes dos desvios no recobrimento  $\theta$ . Deste modo, um valor de  $\theta$  até cerca de 70% não pode ser usado para se avaliar o quanto a distribuição agregada difere da incidente.

Este resultado pode ter consequências importantes na prática. Por exemplo, se medirmos o tempo para cobrir 70% da superfície com uma distribuição incidente monodispersa (tamanho fixo), então o tempo para cobrir a mesma fração da superfície com uma mistura polidispersa será praticamente igual, mas a distribuição de tamanho das partículas agregadas pode ser muito diferente.

## CONCLUSÕES

Através destes resultados pode-se perceber a importância que a dispersão possui na dinâmica de adsorção. Em tempos curtos, seus efeitos não são muito perceptíveis, porém para tempos muito longos ela se torna um fator importante na dinâmica.

Com a saturação da superfície, a dispersão aumenta a velocidade com que se distorce a distribuição das partículas agregadas, criando um segundo pico em tamanhos pequenos e deslocando o pico central para valores abaixo da média incidente

O coeficiente de assimetria e o tamanho médio das partículas adsorvidas dependem da dispersão. Quanto maior a dispersão, maior é o coeficiente e menor o tamanho médio. O coeficiente de assimetria cresce linearmente com o logaritmo do tempo para tempos maiores que 1 e longe da saturação.

Também é importante observar que as distorções observadas na distribuição de tamanhos agregados não se revelam na evolução temporal do recobrimento, que praticamente independe da dispersão incidente até valores em torno de 70% e tempos de cerca de 10 monocamadas incidentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Atkins, Peter, de Paula, Julio , Physical Chemistry 8 ed. Oxford, 2006
- [2] V. Privman, Colloids Surf., A **165**, 231 (2000) .
- [3] I. Lončarević, Lj. Budinski-Petković, S. B. Vrhovac, Physical Review E **76**, 031104 (2007)
- [4] Lj. Budinski-Petković, S. B. Vrhovac, I. Lončarević, Physical Review E **78**, 061603 (2008)
- [5] P. Danwanichakul, T. Charinpanitkul, Physica A **377** 102 (2007)
- [6] P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold e B. Kasemo, J. Colloid. Interface Sci. **241**, 26 (2001).