

Exame de Qualificação Geral de Doutorado

# Propriedades Fractais de Colóides e de Superfícies

Érico Teixeira Neto

Banca Examinadora:

Presidente: Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida

Membros: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves  
Profa. Dra. Regina Buffon

Suplente: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

Setembro/2000

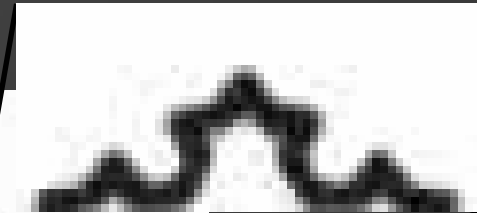
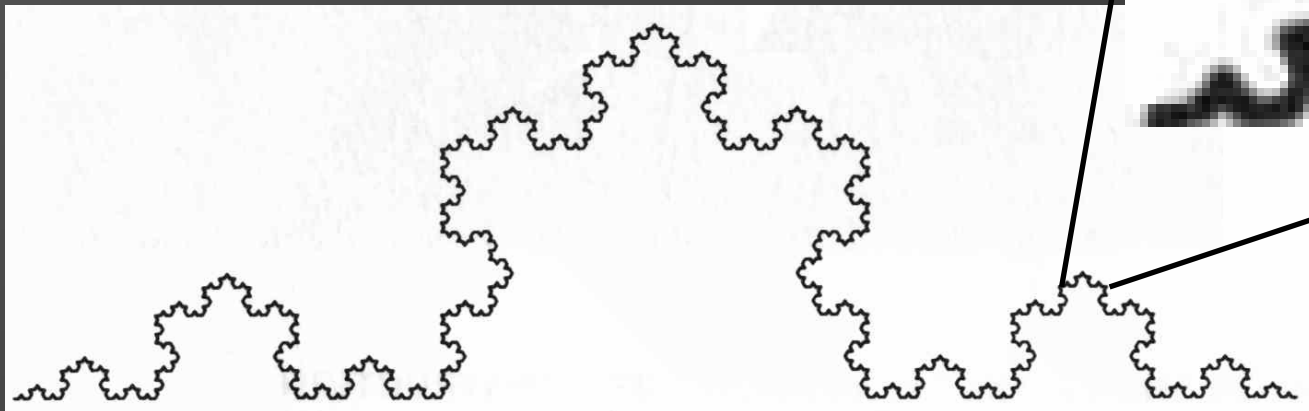
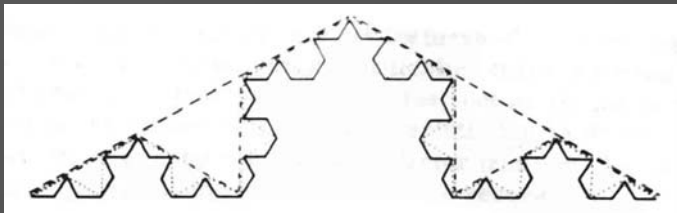
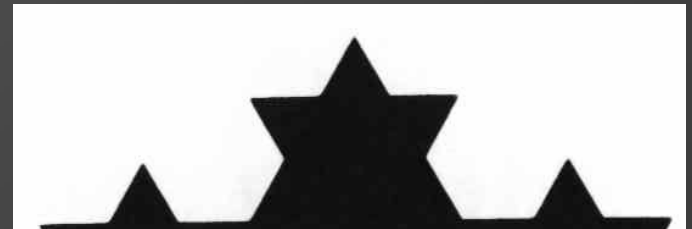
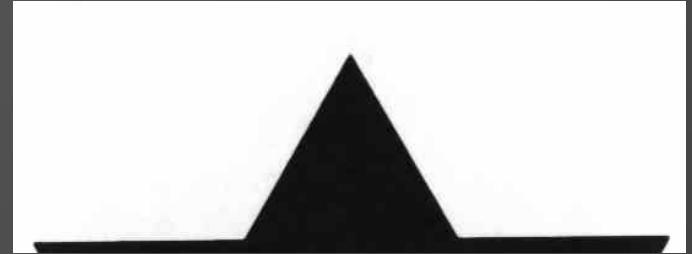
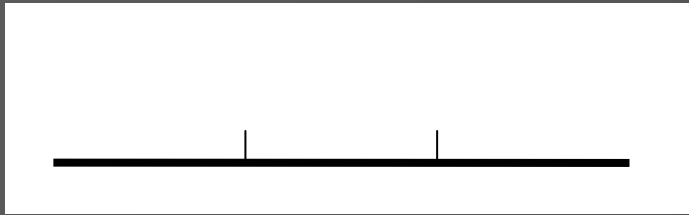
Superfícies irregulares

➡ Desvios de uma superfície plana regular

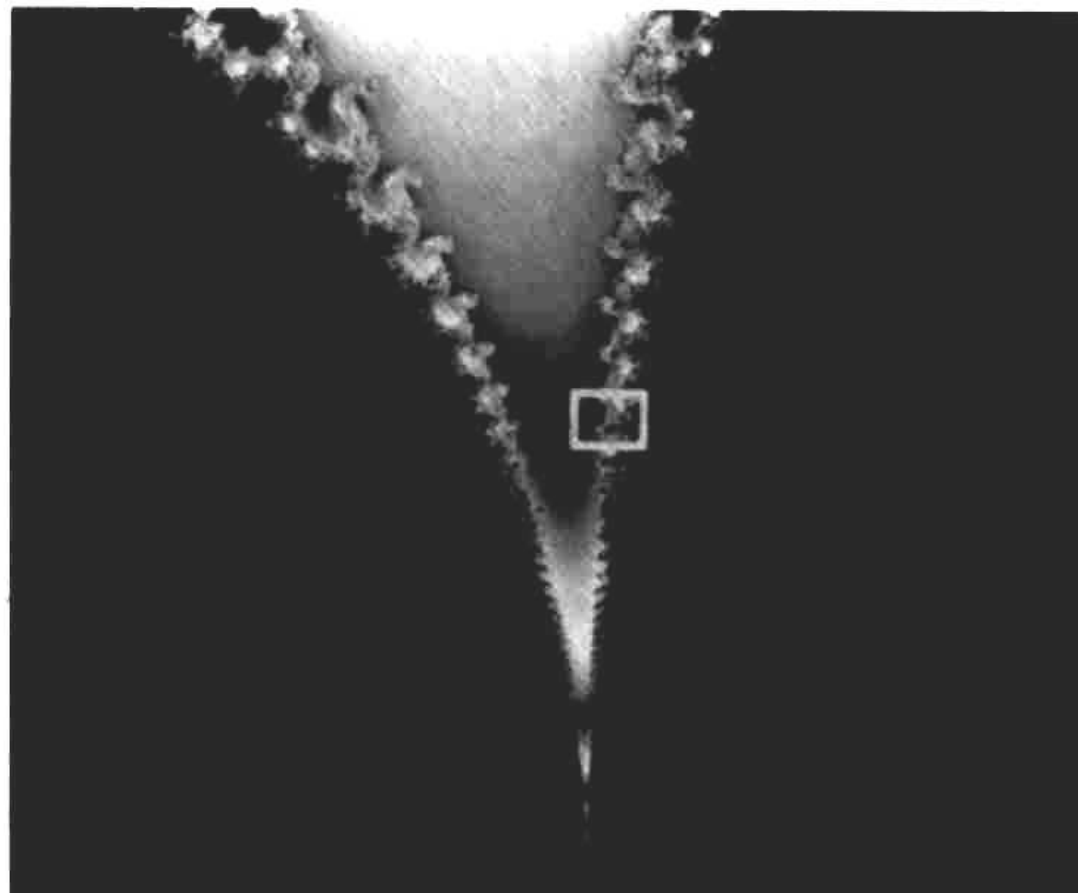
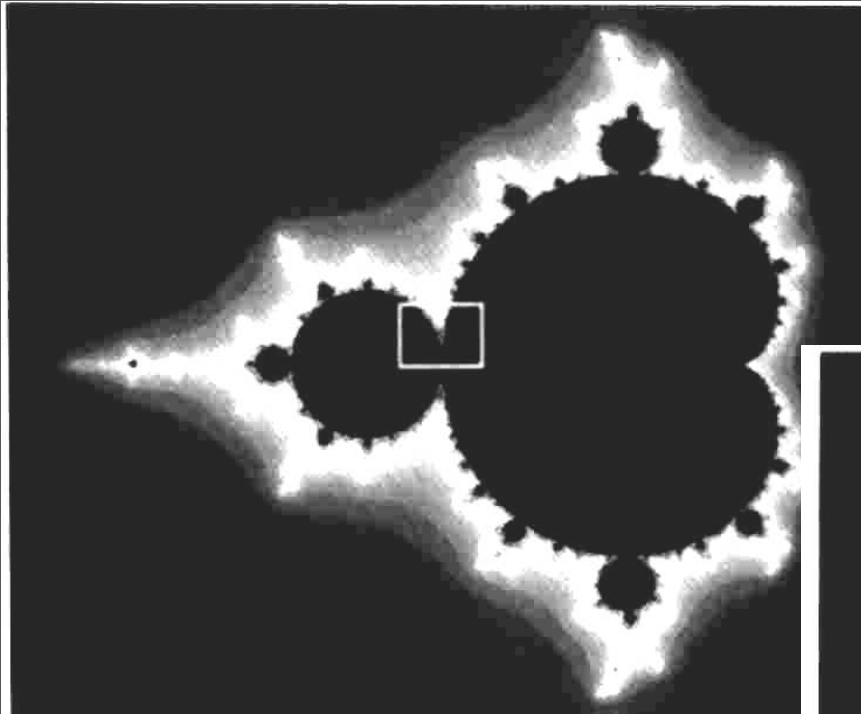
## Geometria Fractal

Mandelbrot, B.B., “The Fractal Geometry of Nature”  
W.H. Freeman, New York, 1977.

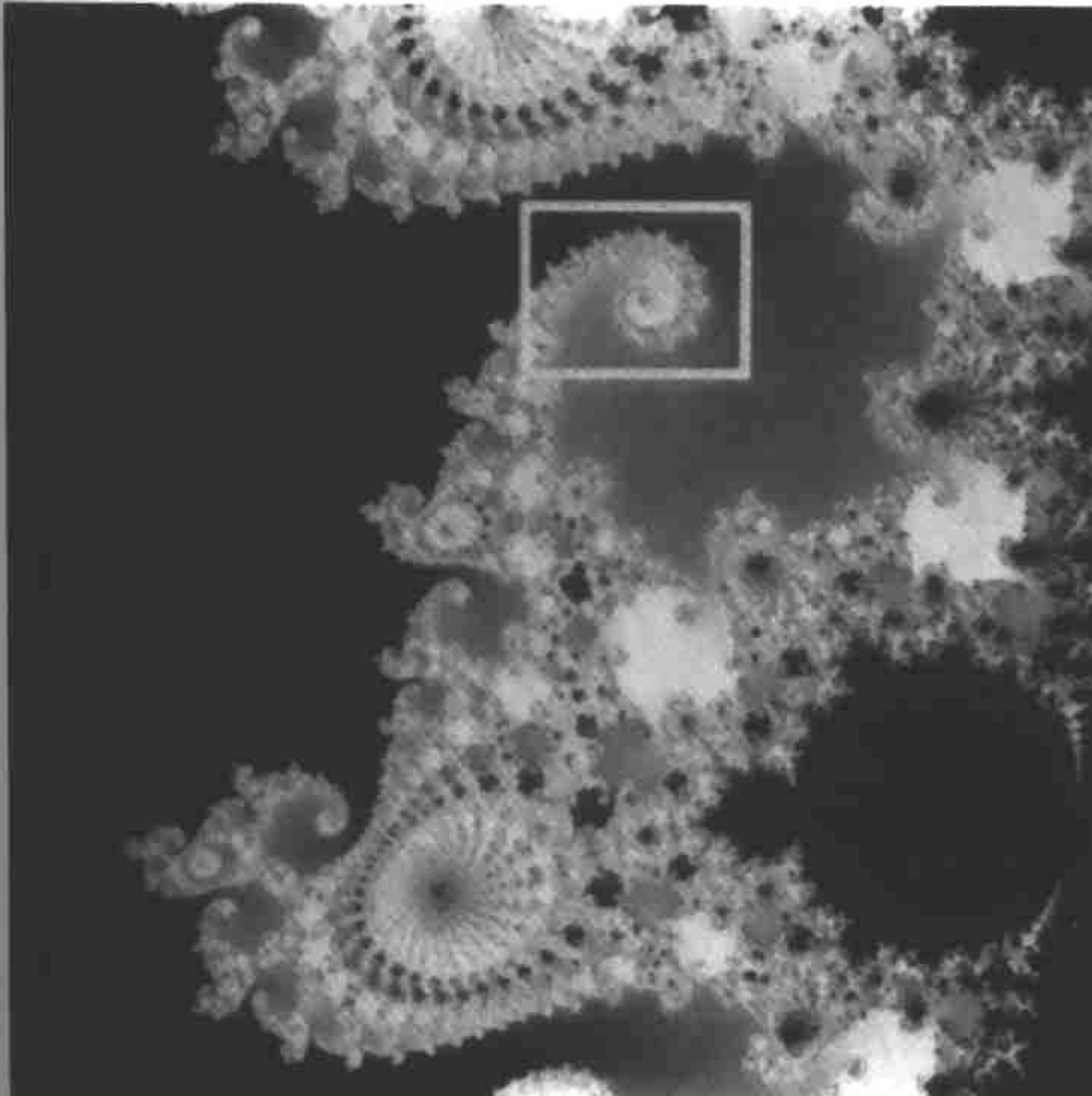
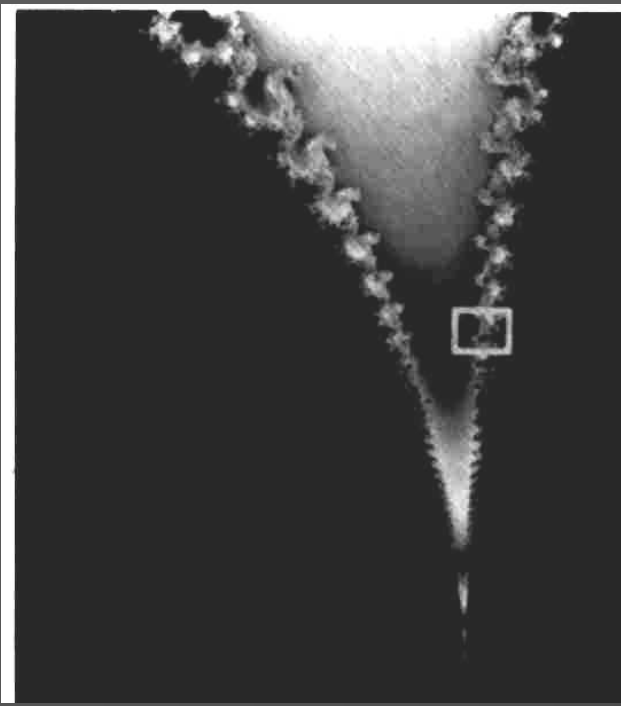
# FRACTAL → AUTO-SIMILARIDADE



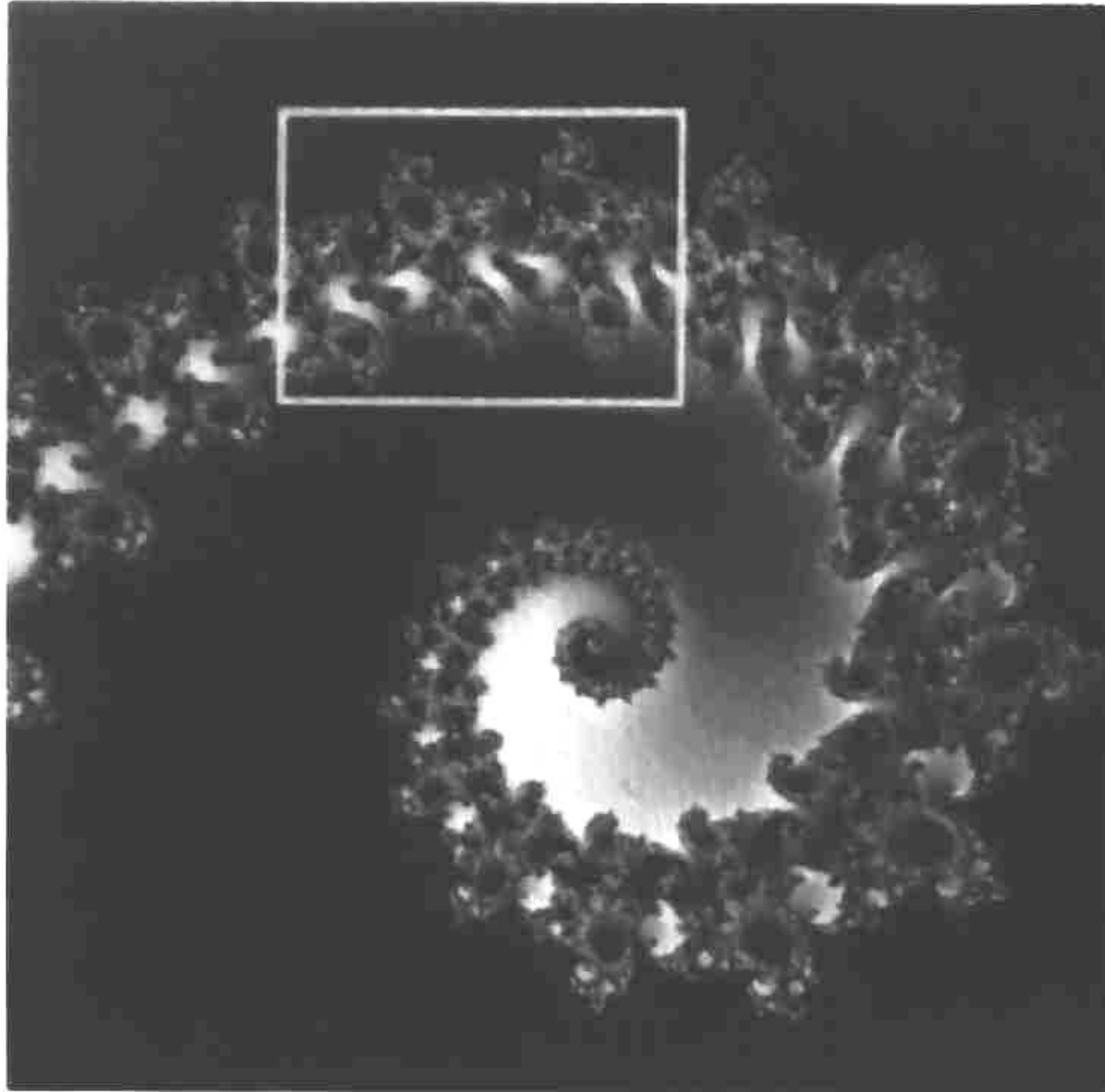
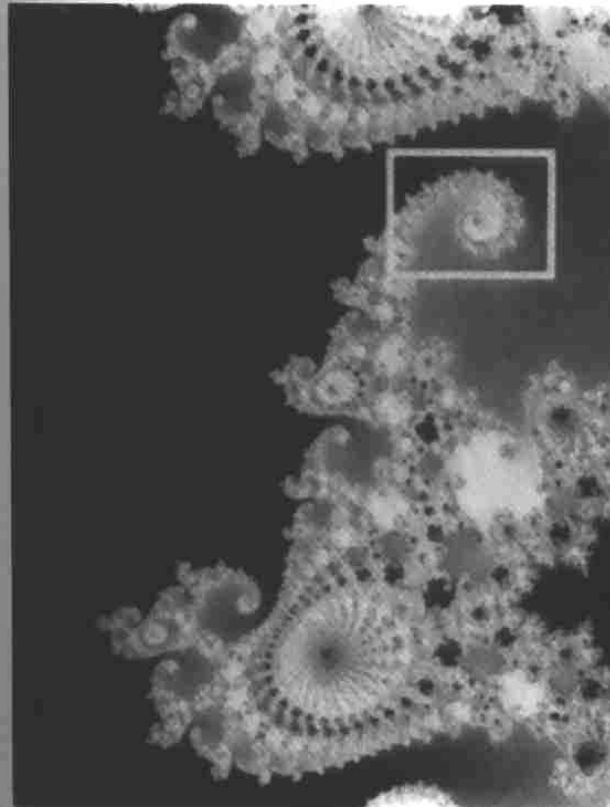
# FRACTAIS DETERMINÍSTICOS



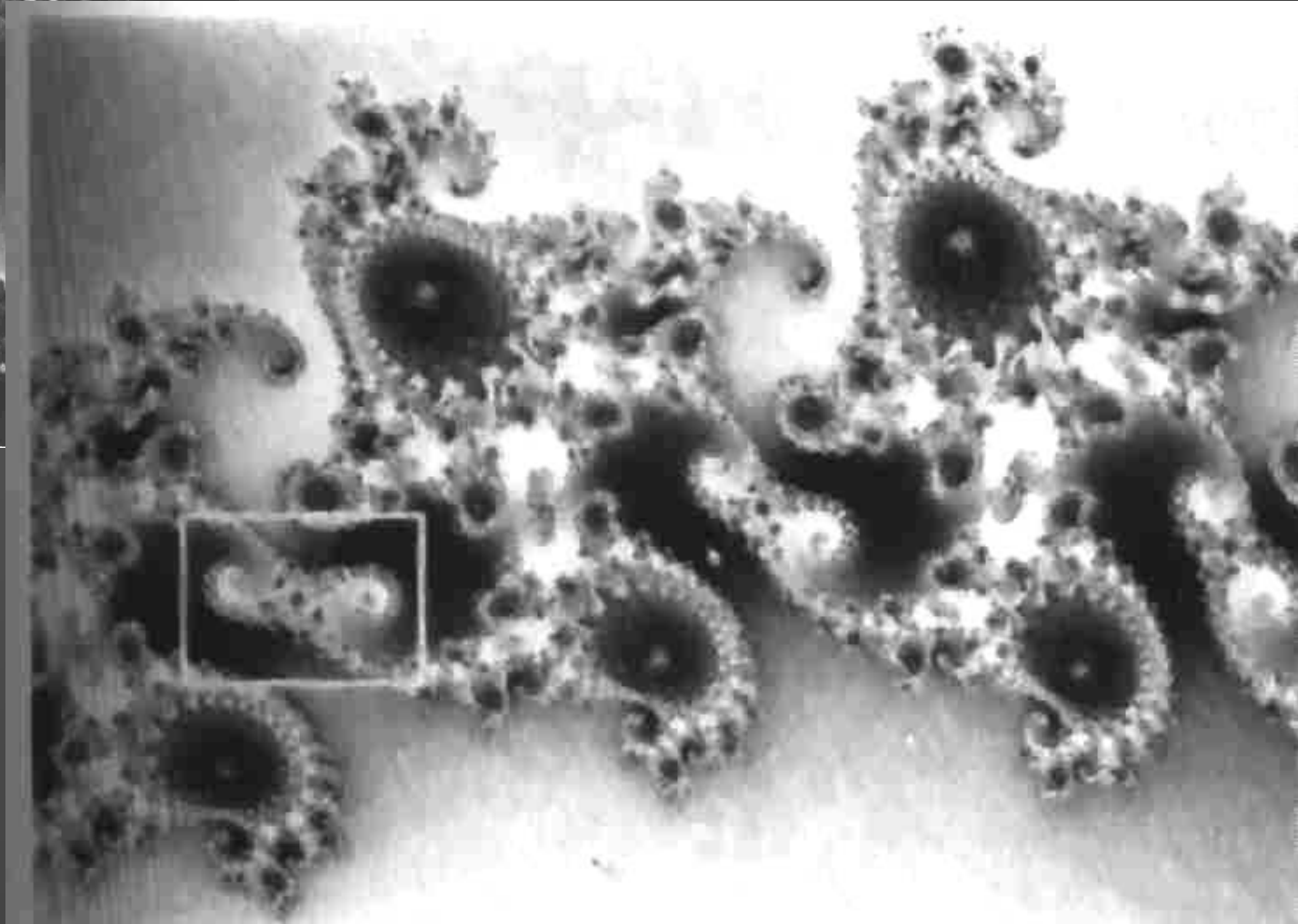
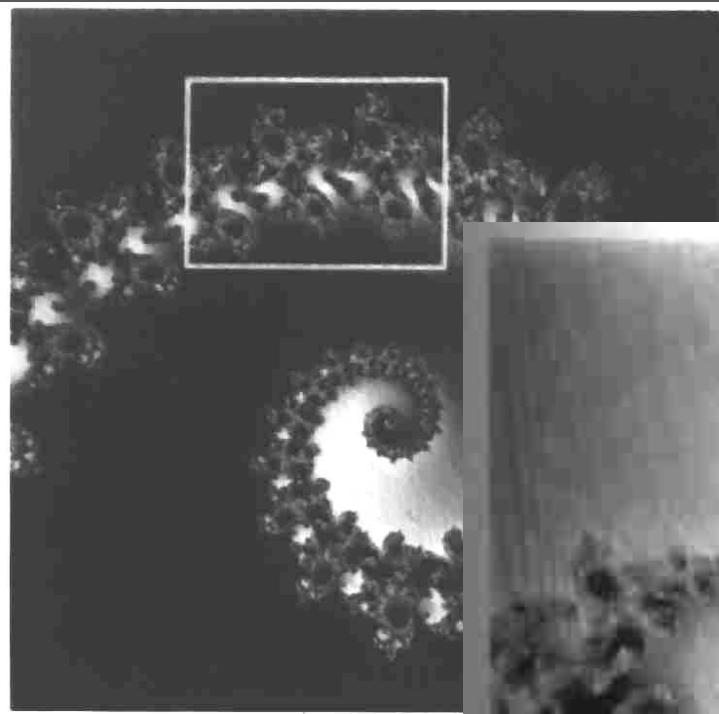
# FRACTAIS DETERMINÍSTICOS



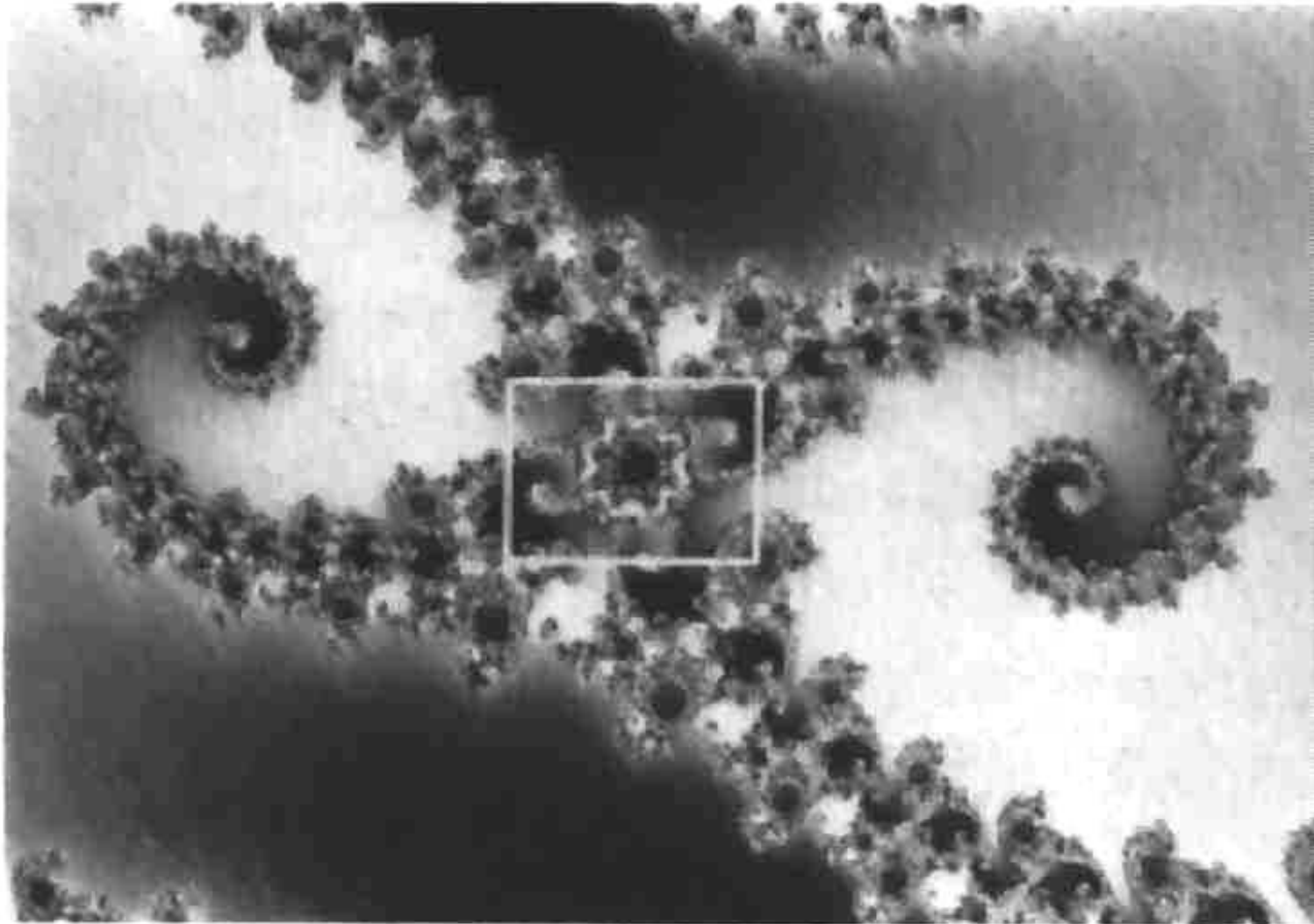
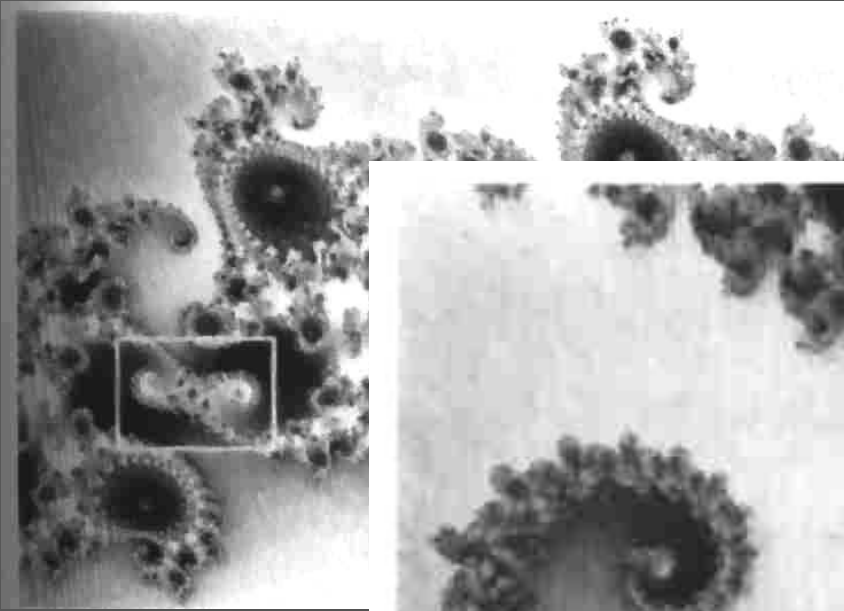
# FRACTAIS DETERMINÍSTICOS



# FRACTAIS DETERMINÍSTICOS

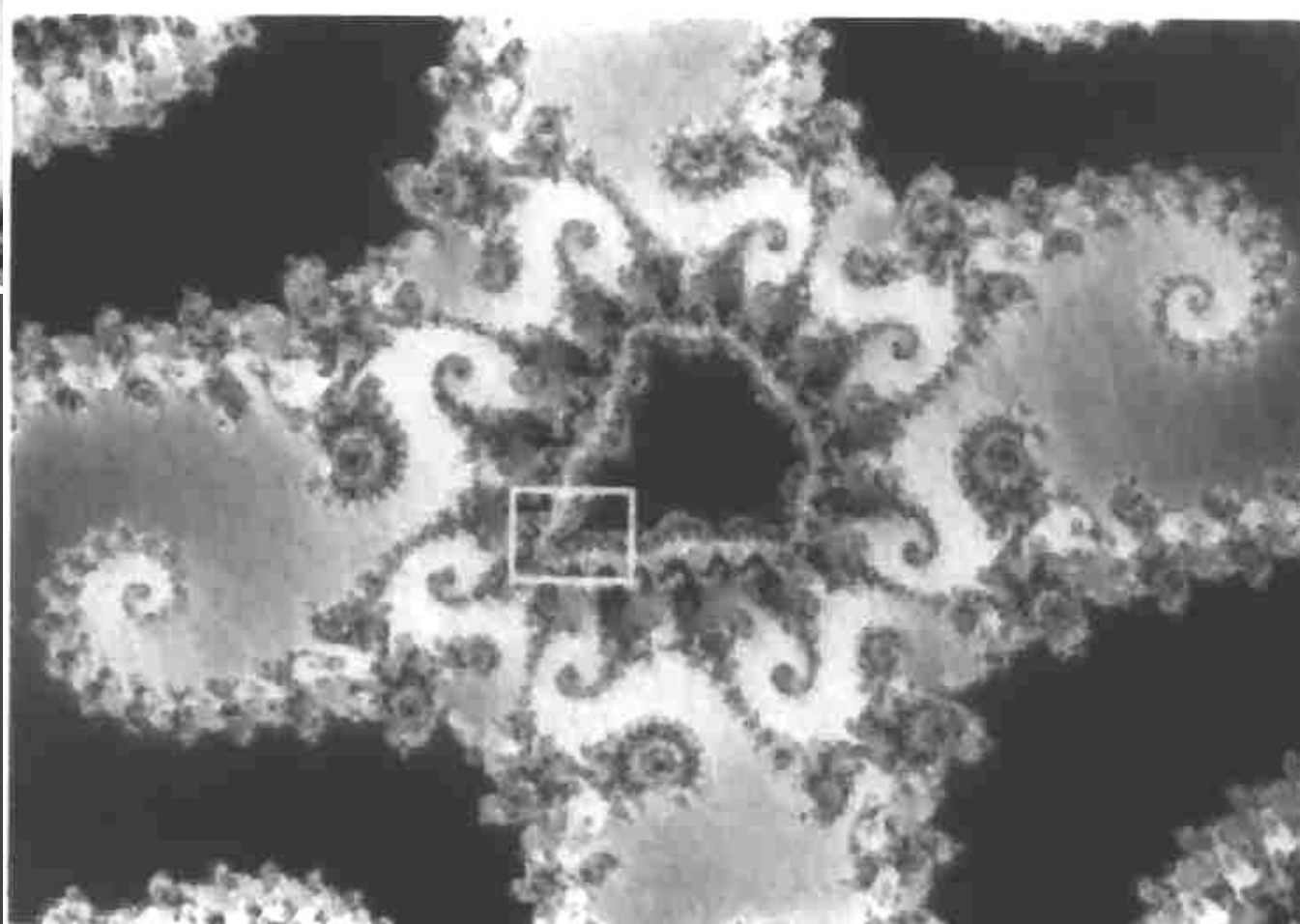
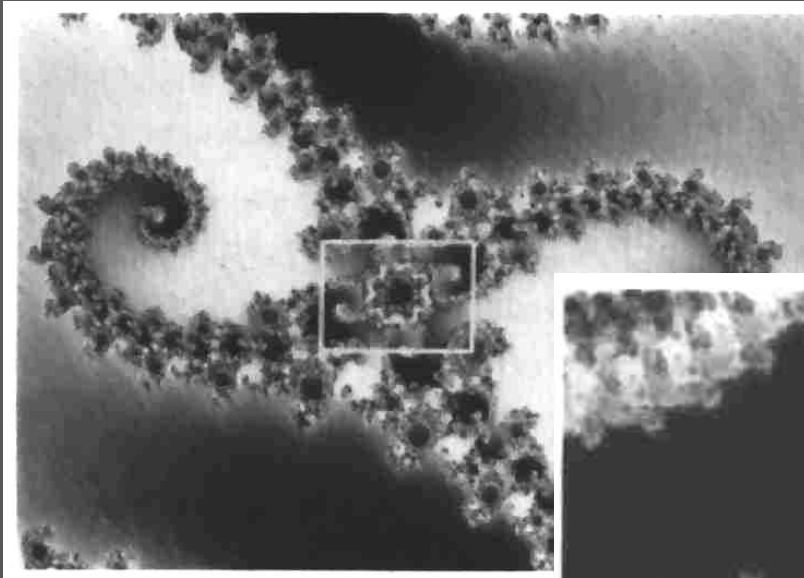


# FRACTAIS DETERMINÍSTICOS

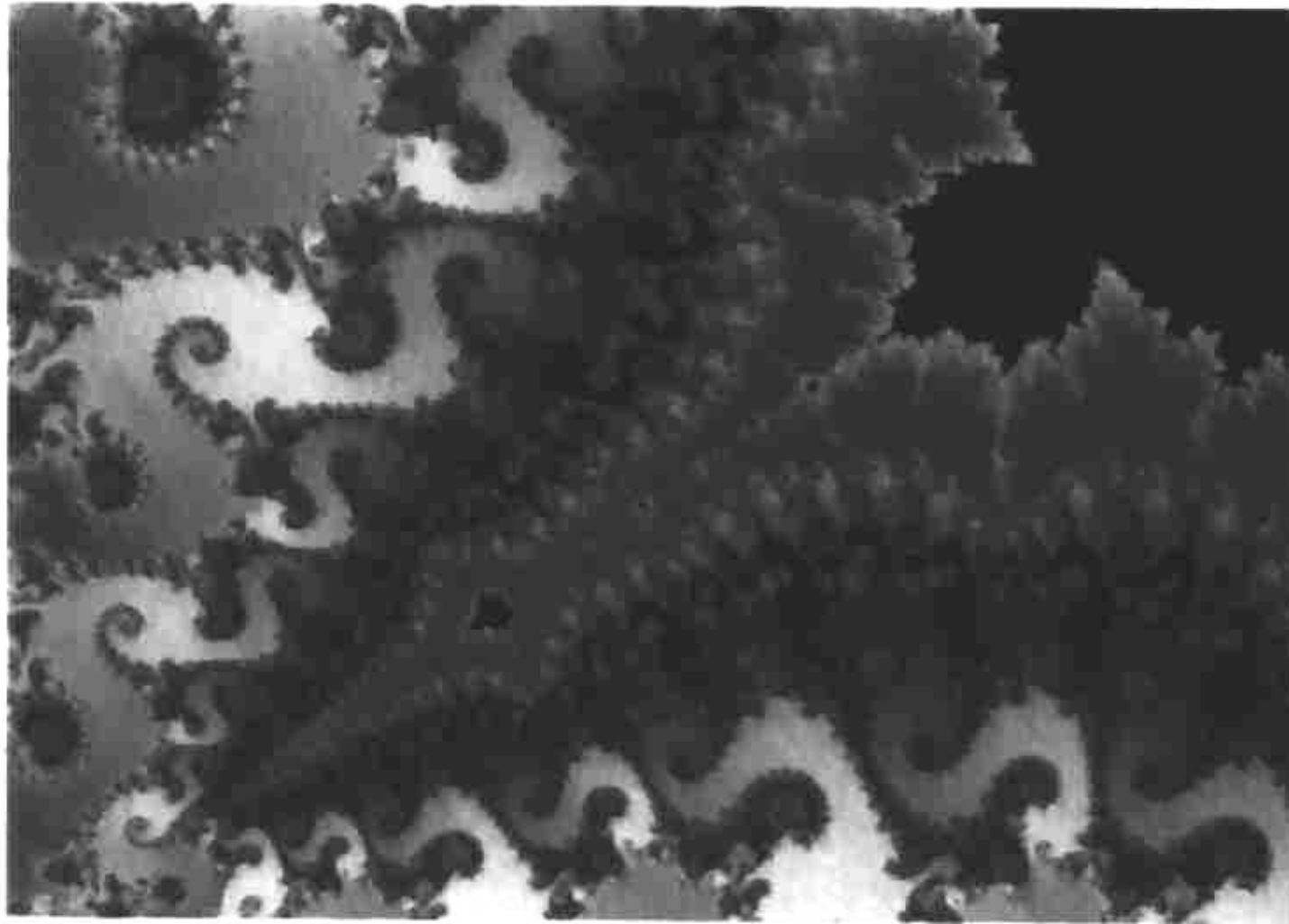
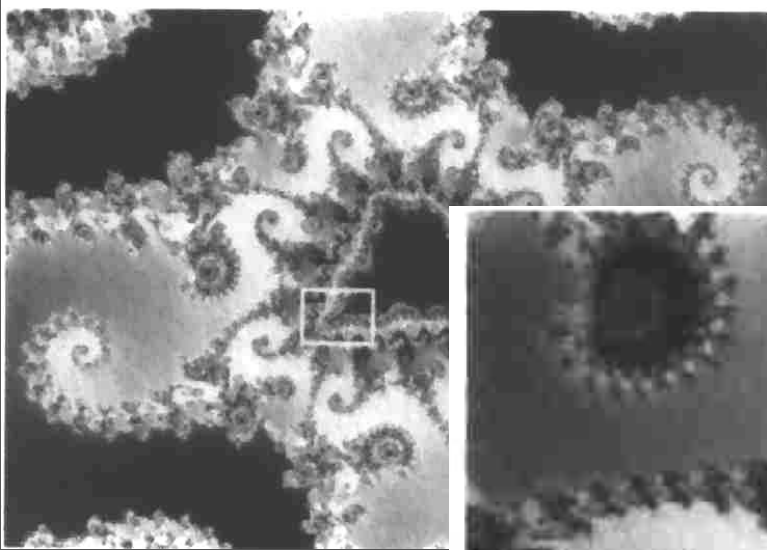




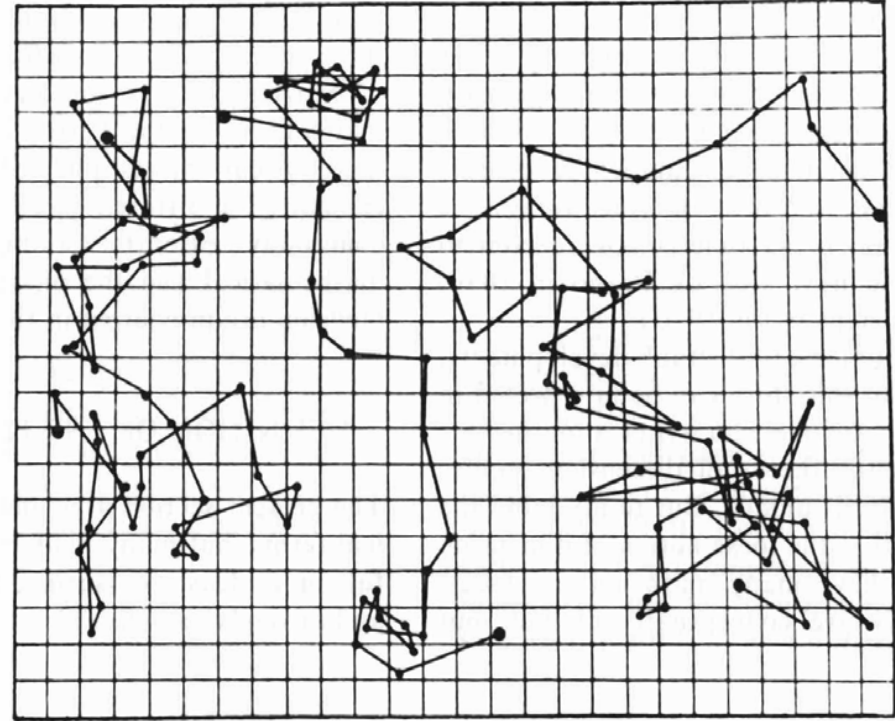
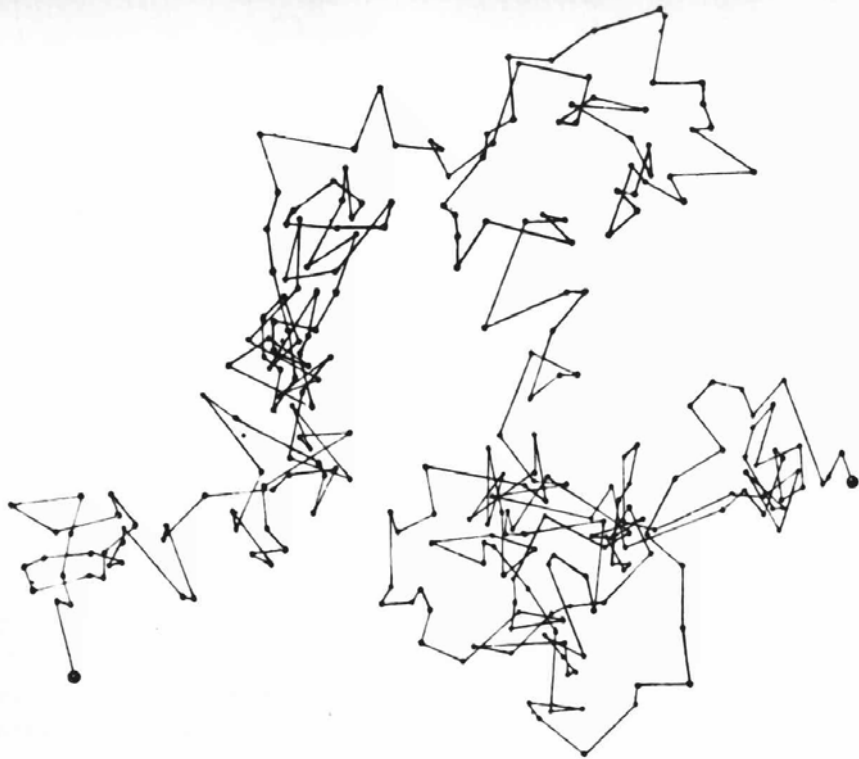
# FRACTAIS DETERMINÍSTICOS



# FRACTAIS DETERMINÍSTICOS



# FRACTAIS ESTATÍSTICOS



Perrin (1909)

Partículas coloidais

$\varnothing = 0,53 \mu\text{m}$

Grade  $3,2 \mu\text{m}$

Posição - 30 seg.

# DIMENSÃO FRACTAL

## GEOMETRIA EUCLIDIANA



$$D = 1$$



$$D = 2$$



$$D = 3$$

# DIMENSÃO FRACTAL

SURFACE  $D=7/3$

SURFACE  $D=5/2$

SURFACE  $D=8/3$

# DETERMINAÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL

$$P = kr^{f(D)} \quad \Rightarrow \quad \text{COMPORTAMENTO LINEAR} \\ (\log\text{-}\log)$$

$P$  = Propriedade

$r$  = Resolução da medida

$K$  = pré-fator da lei de potência

$f(D)$  = função simples de  $D$



# PROPRIEDADES FRACTAIS DE SUPERFÍCIES

AUTO-SIMILARIDADE  
GEOMÉTRICA



DETERMINAÇÃO DA  
DIMENSÃO FRACTAL  $D$

Pfeifer, P., Avnir, D., *J. Chem. Phys.* **79**, 3558 (1983).

Pfeifer, P., Farin, D., Avnir, D., *J. Chem. Phys.* **79**, 3566 (1983).

SUPERFÍCIE:

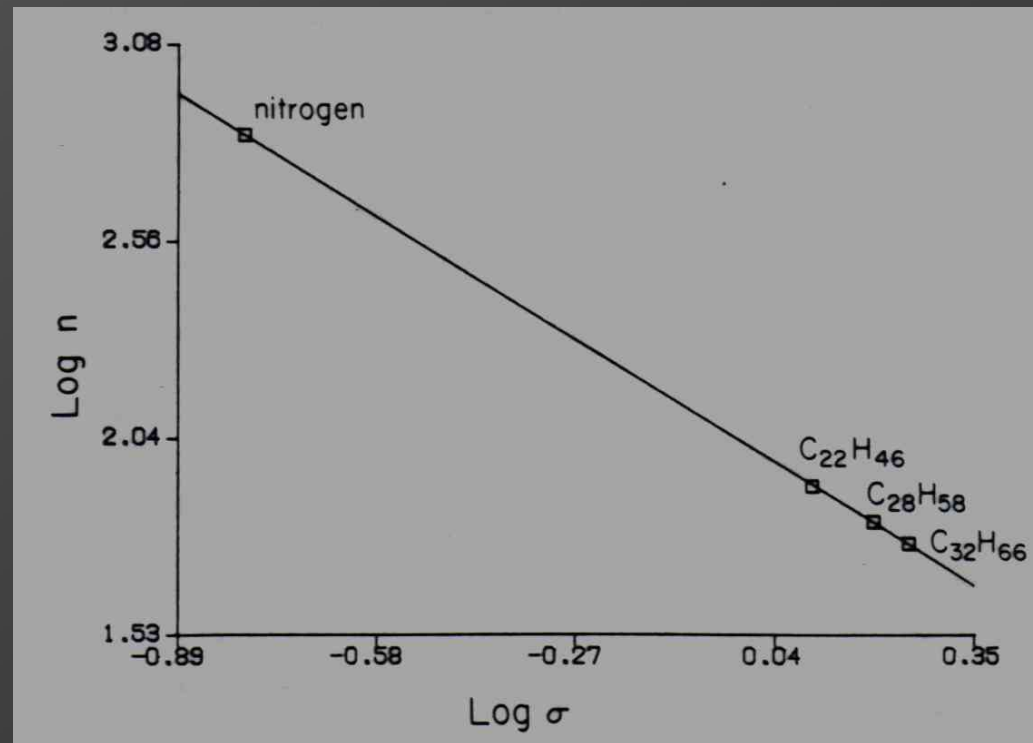
GRAFITE TIPO VULCAN 3G (2700)

EQUAÇÃO:  $\log n = (-D/2) \log \sigma + \text{const.}$

Propriedade medida: Número de moles adsorvidos/g.

Resolução da medida: Diferentes tamanhos dos adsorbatos.

$$D = 2,07 \pm 0,01$$





SUPERFÍCIE:

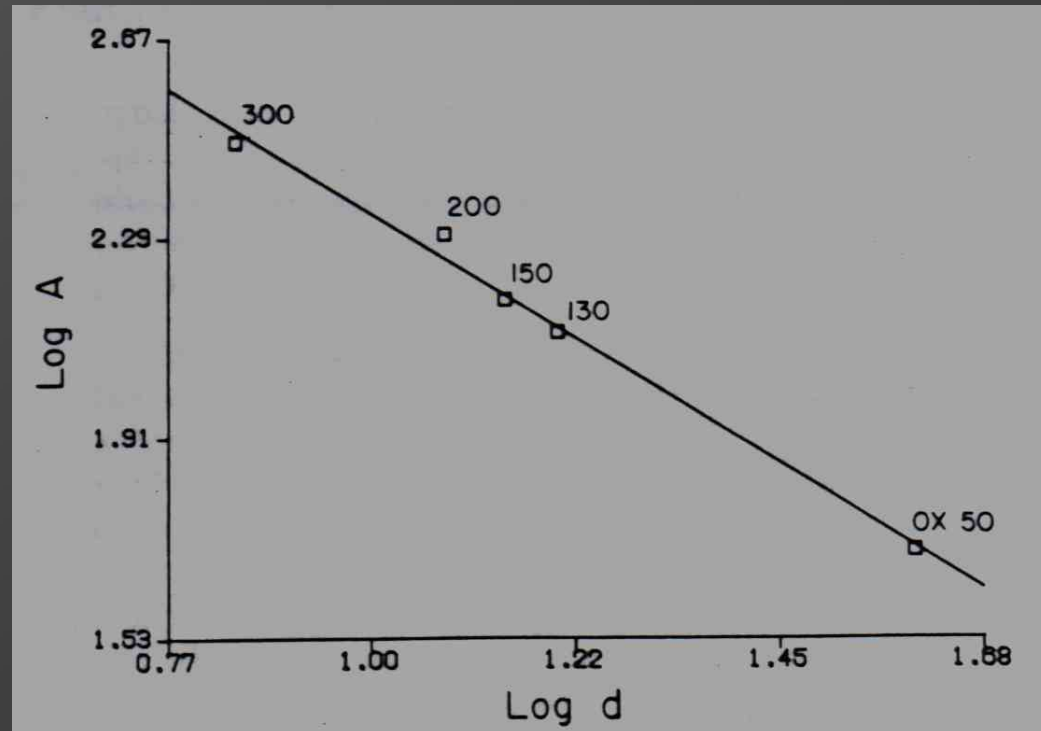
SÍLICA PIROLÍTICA (AEROSIL)

EQUAÇÃO:  $\log A = (D - 3) \log d + \text{const.}$

Propriedade medida: Área do adsorvente.

Resolução da medida: Diferentes diâmetros das partículas adsorventes.

$$D = 2,02 \pm 0,06$$



SUPERFÍCIE:

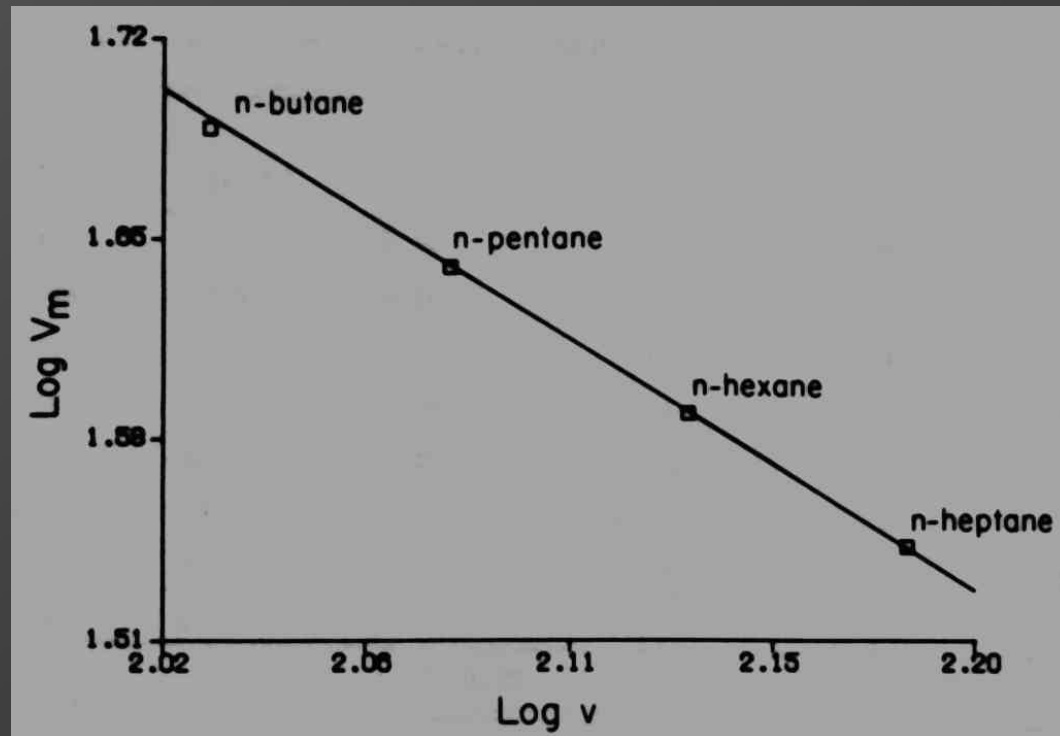
## ZEOLITA TIPO FAUJASITA

$$\text{EQUAÇÃO: } \log V_m = (-D + 1) \log v + \text{const.}$$

Propriedade medida: Volume adsorvido.

Resolução da medida: Volume molar dos adsorbatos.

$$D = 1,95 \pm 0,01$$



# CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES IRREGULARES:

Vidro moído	$D = 2,35 \pm 0,11$
Negro de fumo	$D = 2,25 \pm 0,09$
Carvão de madeira	$D = 2,78 \pm 0,21$
Grafon <sup>®</sup>	$D = 2,13 \pm 0,16$

Críticas: Comportamento linear limitado  
Dimensão molecular dos adsorbatos  
Formato do adsorbato

Meng, F., Schlup, J.R., Fan, L.T., *Chem. Mater.* **9**, 2459 (1997).

# TRABALHOS DE CARACTERIZAÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL $D$ DE SUPERFÍCIES

Autores	Técnicas usadas para determinação de $D$	Sumário
Sonwane <i>et al.</i> <sup>6</sup>	Adsorção de gás, porosimetria de Hg, SAXS e SANS	Mede $D$ de peneiras moleculares mesoporosas, em várias escalas de tamanho. Sua estrutura tem vários níveis: mesoporos, cristalitos, grãos e partículas, com diferentes $D$ para cada escala de tamanho.
Li <i>et al.</i> <sup>15</sup>	AFM	A superfície de filmes finos de Co foi investigada por AFM e foram determinadas as $D$ de filmes obtidos em diferentes condições.
Zavada <i>et al.</i> <sup>16</sup>	RMN	A superfície de vidro poroso foi escolhida para ser caracterizada pelo novo método de “field-cycling NMR relaxometry”. O artigo descreve as funções matemáticas usadas como base da técnica.
Dachs <i>et al.</i> <sup>17</sup>	Teórico	São estudados os fatores que afetam a cinética de adsorção sobre superfícies fractais, por meio de um modelo derivado de Langmuir.
Rizkalla <i>et al.</i> <sup>18</sup>	Isotermas de adsorção e desorção de N <sub>2</sub>	Foram obtidas as $D$ de alguns anti-ácidos, e estas foram relacionadas a sua atividade de neutralização.
Meng <i>et al.</i> <sup>19</sup>	Isotermas de adsorção	Amostras de aerogéis de TiO <sub>2</sub> particulados e poliméricos foram preparadas e as $D$ destes aerogéis foram calculadas por dois métodos diferentes que são comparados.

# PROPRIEDADES FRACTAIS DE COLÓIDES

AGREGAÇÃO  
DE  
PARTÍCULAS



LIMITADA POR DIFUSÃO

DLCA

LIMITADA POR REAÇÃO

RLCA

## UNIVERSALIDADE

DLCA

$$D \cong 1,8$$

RLCA

$$D \cong 2,1$$

# D DE COLÓIDES

Partículas de látex  $\varnothing = 1,28 \mu\text{m}$

DLCA 1M KCl, pH = 3,8

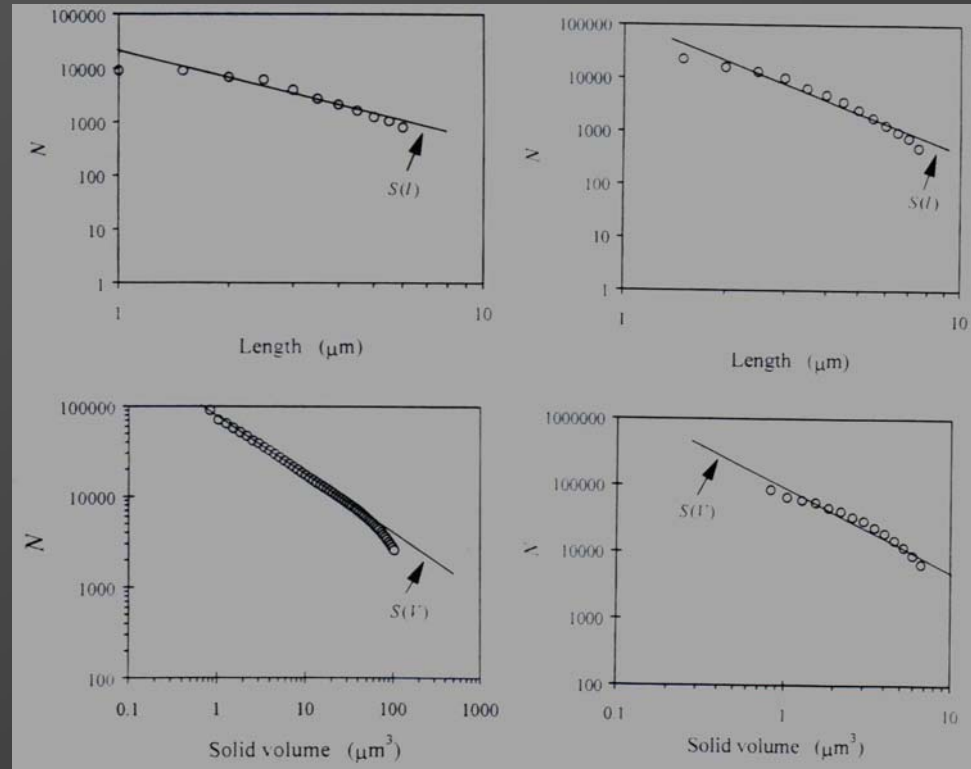
RLCA 0,2M NaCl

Coulter Counter

$$D = S(I)/S(V)$$

DLCA  $D = 1,81 \pm 0,02$

RLCA  $D = 2,06 \pm 0,03$



Tang, S., Preece, J.M., McFarlane, C.M., Zhang, Z., J. *Colloid Interface Sci.* **221**, 114 (2000).

# D DE COLÓIDES

Partículas de látex  $\varnothing = 1,28 \mu\text{m}$

DLCA 1M KCl, pH = 3,8

RLCA 0,2M NaCl

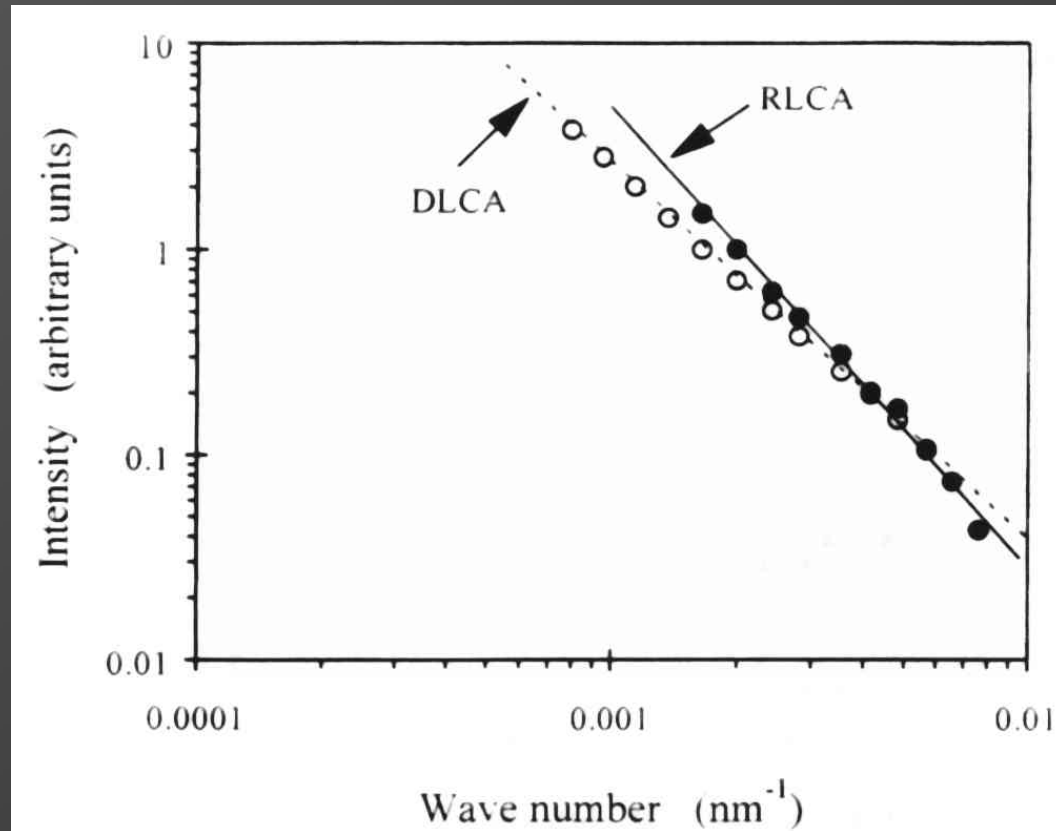
Espalhamento de luz  
laser em baixo ângulo

*Vetor de espalhamento:*

$$Q = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$$

DLCA  $D = 1,82 \pm 0,01$

RLCA  $D = 2,06 \pm 0,01$



Tang, S., Preece, J.M., McFarlane, C.M., Zhang, Z., *J. Colloid Interface Sci.* **221**, 114 (2000).



# TRABALHOS DE CARACTERIZAÇÃO DA DIMENSÃO FRACTAL $D$ DE COLÓIDES

Autores	Técnicas usadas para determinação de $D$	Sumário
Kim <i>et al.</i> <sup>11</sup>	Espalhamento de luz em baixo ângulo	A agregação das partículas foi feita variando-se a concentração de eletrólito, abrangendo condições de DLCA a RLCA. Foi proposta a relação: $D = 1,45 + 0,373 \log_{10}(W)$ para a formação dos agregados, onde $W$ é definido como a razão entre a constante de velocidade de agregação de Smoluchowski e a constante de velocidade de formação de dupletos experimental.
Esquena <i>et al.</i> <sup>5</sup>	Isotermas de adsorção de $N_2$	Partículas de sílica obtidas com diferentes catalisadores apresentam $D$ diferentes, enquanto que as obtidas com um mesmo catalisador, seja em emulsão, seja em microemulsão, apresentam valores similares.
Riecker <i>et al.</i> <sup>4</sup>	Espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS)	Foi investigado o efeito do processamento de negro de fumo (CB) sobre a suas propriedades fractais. O processo de peletização afeta as propriedades fractais do CB de maneira reversível.
Liu <i>et al.</i> <sup>13</sup>	Análise de imagens	Partículas de alumina foram sedimentadas com e sem a adição de dispersante. Os sedimentos foram observados no SEM e a $D$ foi calculada a partir das imagens.
Takayasu <i>et al.</i> <sup>12</sup>	Sedimentação em gradientes de densidade	Partículas de poliestireno foram agregadas pela adição de eletrólitos e os agregados resultantes tiveram seu coeficiente de sedimentação medido. A partir deste dado foi calculado o raio hidrodinâmico e a $D$ dos agregados.
Tang <i>et al.</i> <sup>8</sup>	Espalhamento de luz laser em baixo ângulo, análise de imagens, Malvern Mastersizer e Coulter Counter	A agregação de partículas de poliestireno foi feita nas condições DLCA e RLCA. Os valores de $D$ foram calculados usando as diferentes técnicas. A cinética de formação dos agregados e a quebra dos agregados em fluxo laminar e turbulento foi investigada.

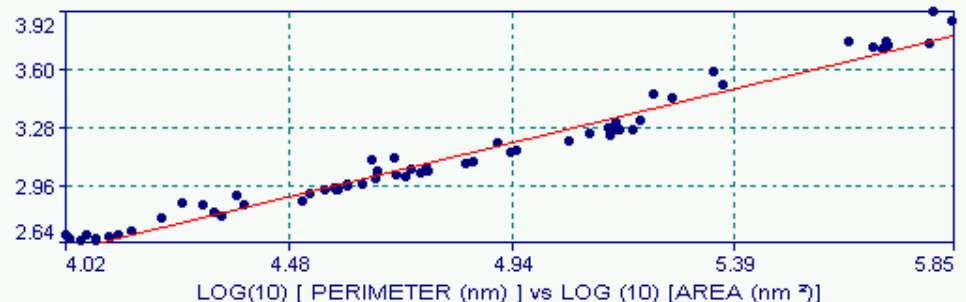
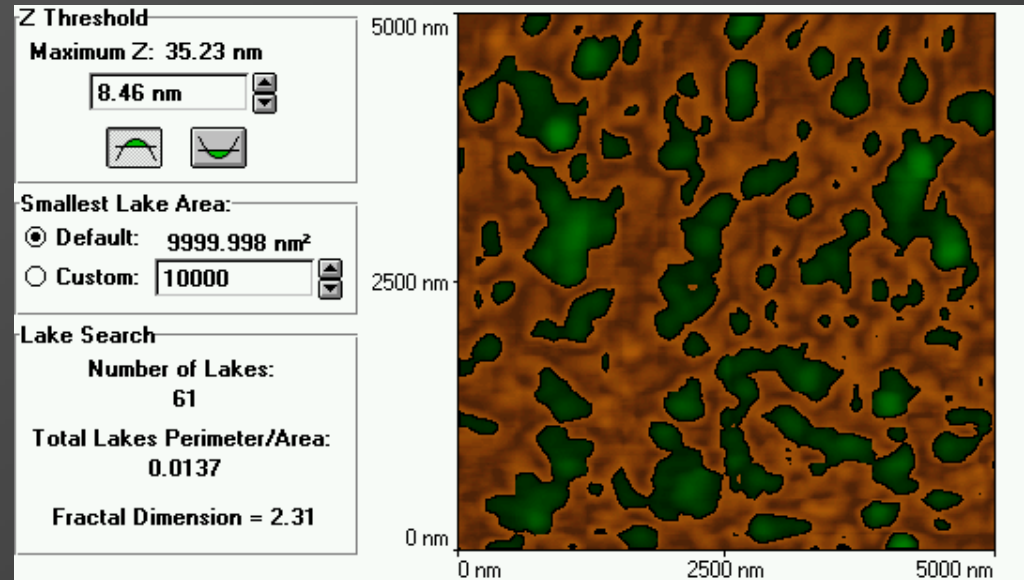
# EXERCÍCIO DE DETERMINAÇÃO DA $D$ POR AFM

Microscópio TopoMetrix Discoverer TMX 2010

Software TopoMetrix SPMLab 4.0

Membrana de acetato de celulose

Preenchimento de lagos:



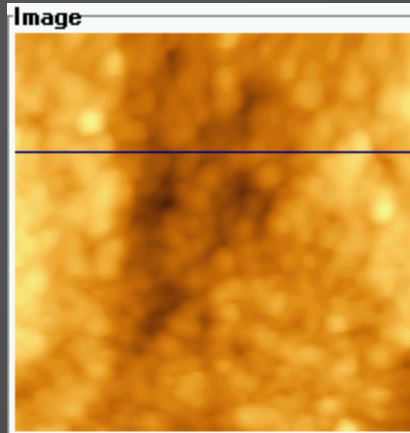
# EXERCÍCIO DE DETERMINAÇÃO DA $D$ POR AFM

Membrana de acetato de celulose

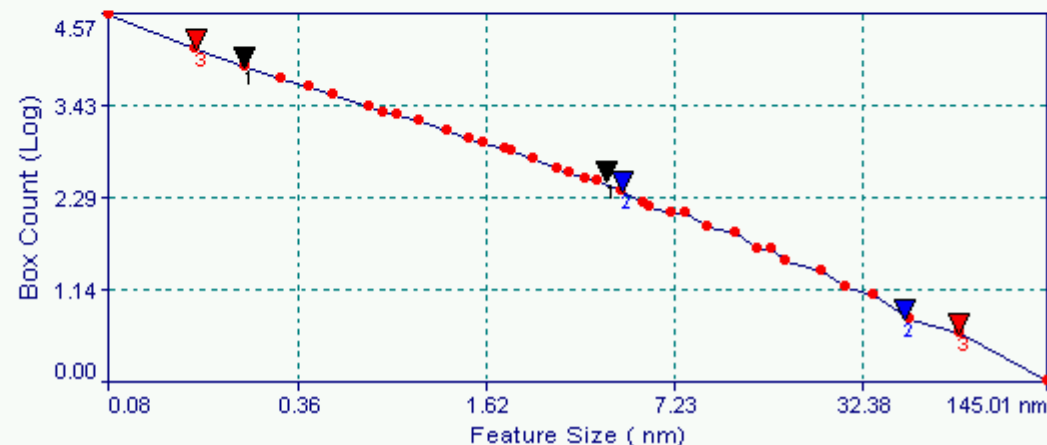
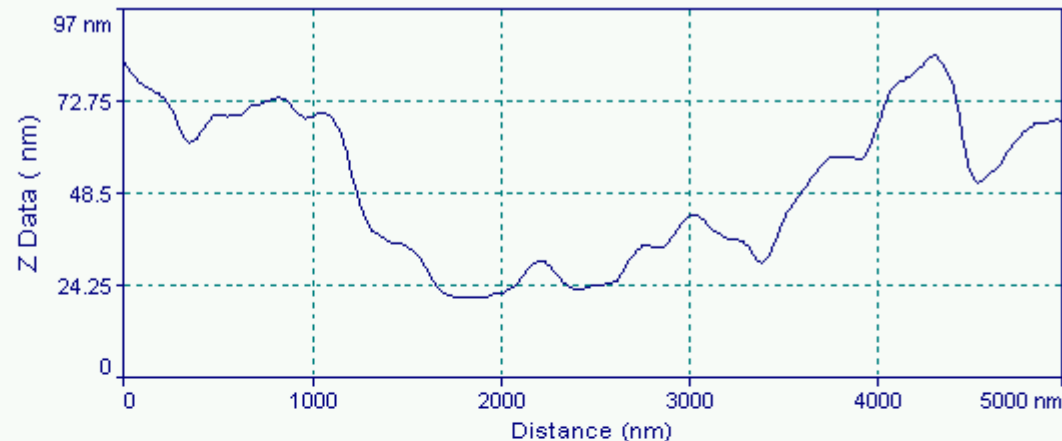
Microscópio TopoMetrix Discoverer TMX 2010

Software TopoMetrix SPMLab 4.0

Perfil de linha:



#	Feature Size	Fract. Dim.
1	0.235 - 4.24 nm	1.17
2	4.82 - 45.88 nm	1.52
3	0.160 - 70.64 nm	1.32



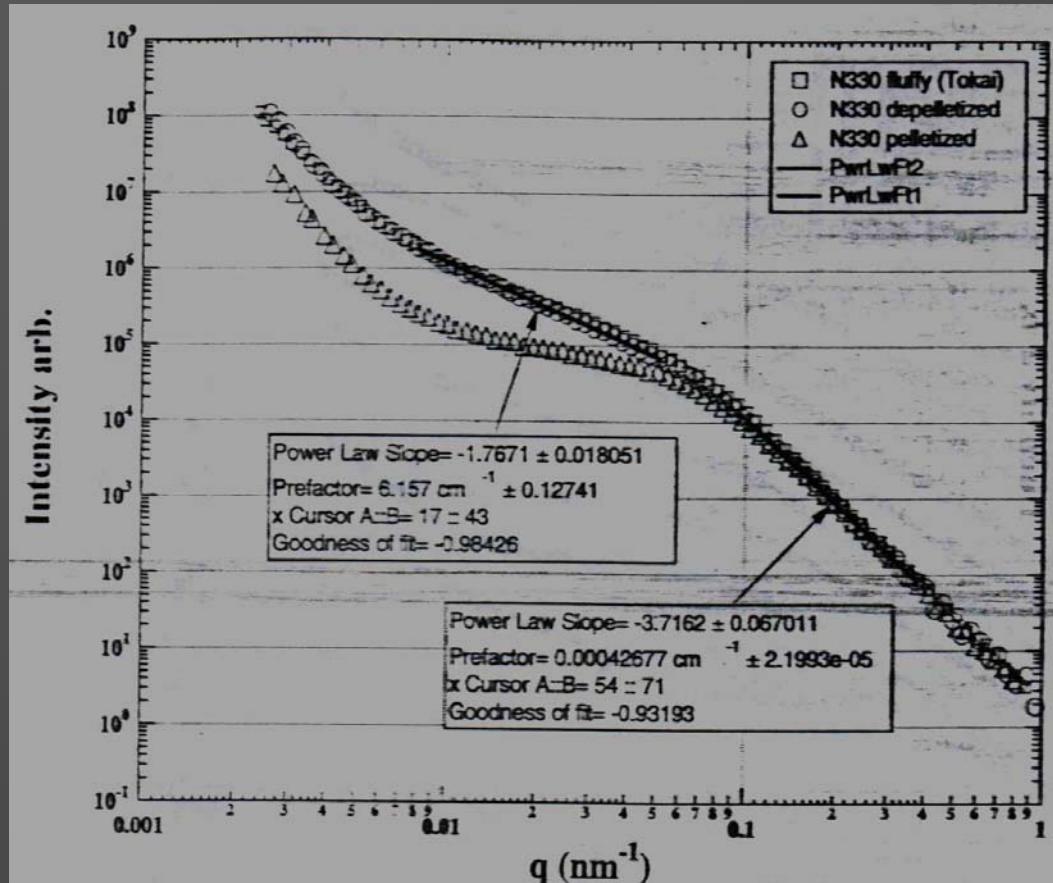
# MULTIFRACTAIS

OBJETOS COM MAIS DE 2  
DIMENSÕES FRACTAIS  $D$ :

Negro de fumo

maiores  
escalas:  
 $D_1 = 1,8$

menores  
escalas:  
 $D_2 = 2,3$



Rieker, T.P., Hindermann-Bischoff, M., Ehrburger-Dolle, F.,  
*Langmuir* **16**, 5588 (2000).

# MULTIFRACTAIS

OBJETOS COM MAIS DE 2  
DIMENSÕES FRACTAIS  $D$ :

Partículas de sílica

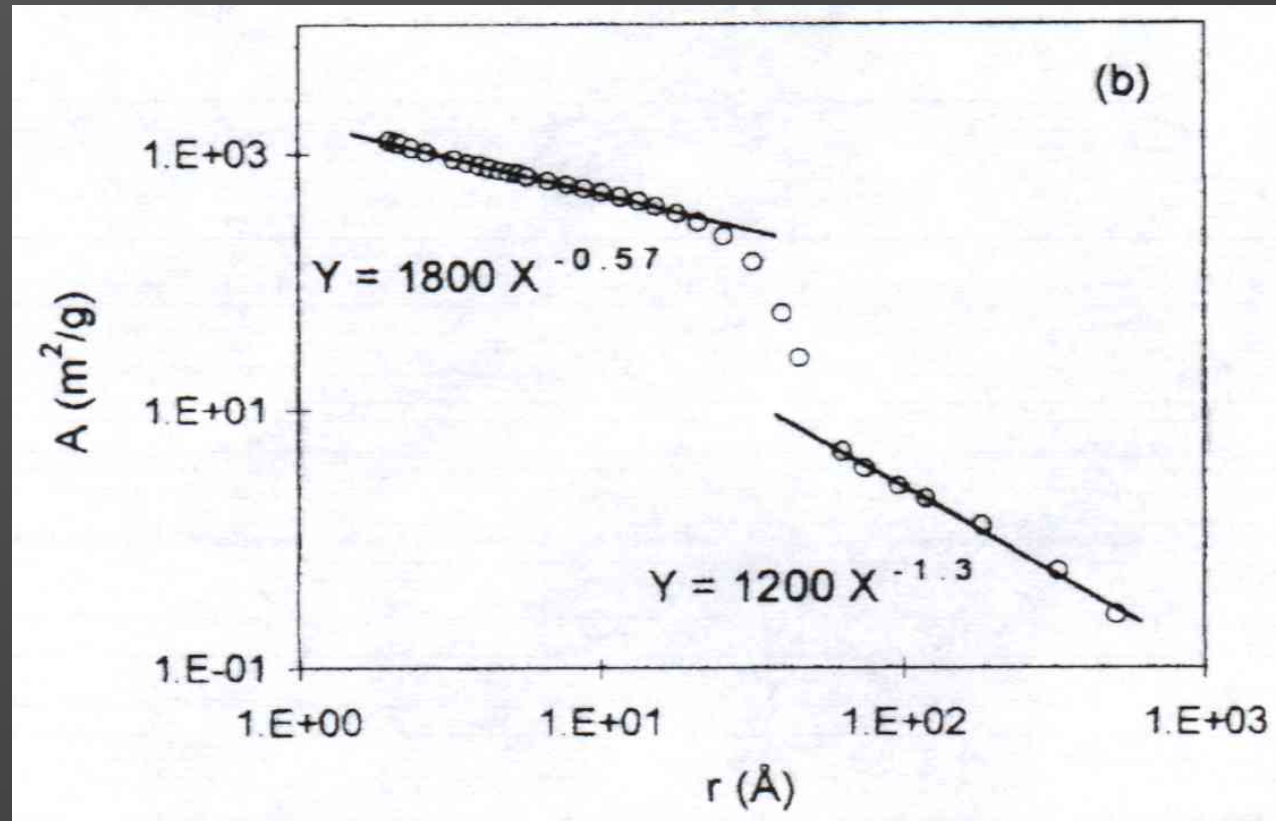
Modelo Termodinâmico:

$A$  = área superficial  
 $r$  = raio dos poros

$$\ln A = \text{const.} - (D-2) \ln r$$

$$D_1 = 2,57 \quad (2 < r < 18)$$

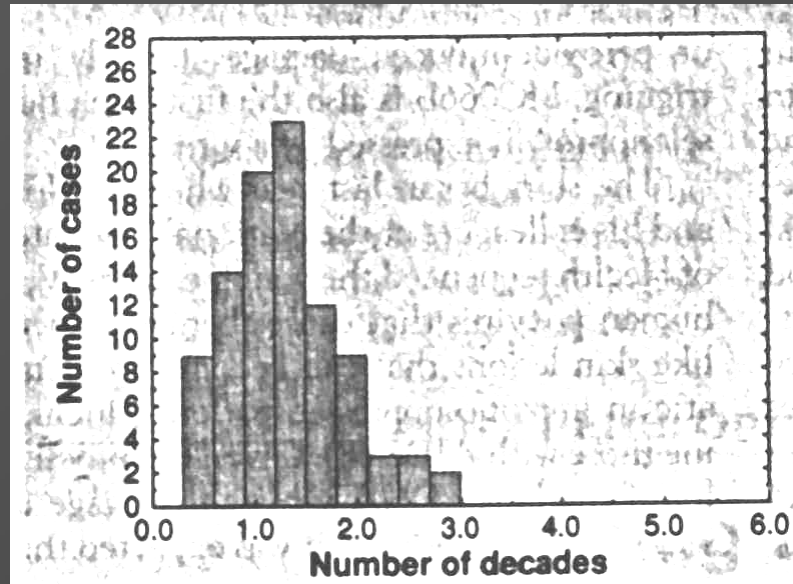
$$D_2 = 3,30 \quad (65 < r < 513)$$



# CRÍTICA

## COMPORTAMENTO AUTO-SIMILAR LIMITADO

FRACTAIS ?



*Phys. Rev. A a E*

*Phys. Rev. Lett.*

1990 a 1996

- Vantagens:
- (i) descrição de geometrias complexas.
  - (ii) correlação entre propriedades e estrutura.
  - (iii) conceito de auto-similaridade.
  - (iv) terminologia estabelecida.