

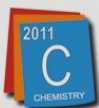
# A secreta vida elétrica da matéria

Fernando Galembeck  
Instituto de Química da Unicamp  
INCT e Inovação em Materiais  
Complexos Funcionais



AIQ  
ANO  
INTERNACIONAL  
DA QUÍMICA

QUÍMICA PARA UM MUNDO MELHOR



International Year of  
CHEMISTRY  
2011

# Sinopse

- Superfícies e interfaces: onde (quase) tudo é possível
  - Comportamentos inesperados
- Problemas não resolvidos
  - Eletrização de sólidos
  - Eletroneutralidade
- Uma nova solução para um problema secular
  - Higroeletricidade
- Aprendizados e perspectivas

# Superfícies e interfaces

- Anisotropia
- Descontinuidades
  - e variações acentuadas em propriedades intensivas
- Singularidades químicas
- Propriedades
  - ópticas
    - reflexão, refração, espalhamento, radiação
  - elétricas
    - indução, estática
  - térmicas
    - temperatura de Tammann
    - min. film formation temp (MFFT)
- Área superficial muito grande, muito pequena



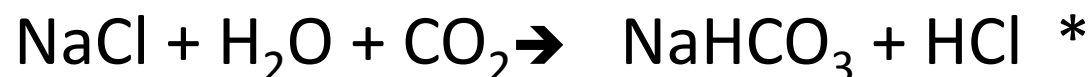
*Gerris remigis* desrespeitando o princípio de Arquimedes, a bem da preservação da espécie

in

[http://en.wikipedia.org/wiki/Water\\_strider](http://en.wikipedia.org/wiki/Water_strider)

# Reação de CO<sub>2</sub> e água com NaCl

- Cristais de cloreto de sódio
  - expostos a vapor de água, água + CO<sub>2</sub> e água + HCl apresentam íons OH<sup>-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> **na superfície**.



- recristalizam, por aquecimento a 180°C ou superior.

- R. A. Lad, Surface Science (1968) doi:10.1016/0039-6028(68)90005-8
- \* escrever essas reações em uma prova de Química Geral é garantia de nota zero.



# Superfícies sólidas: características gerais

- Diferenças entre o interior e a superfície
  - Oxidação de metais e polímeros
    - alumínio reage violentamente com água, na presença de pequenas quantidades de Hg
  - Modificação química
    - Teflon molhável (F. Galembeck, J. Polym. Sci. Pol. Lett. Ed., 1977)
  - Enxertia e recobrimento
    - tintas, vernizes e adesivos
- Temperatura de Tammann
  - $2/3$  de  $T_m$
  - Abaixo de  $T_T$ : superfície refratária
  - Acima de  $T_T$ : superfície com mobilidade elevada
    - Sinterização
    - Superplasticidade de sólidos nanoparticulados
- Tensões superficiais elevadas em metais e em sólidos iônicos, baixas em polímeros



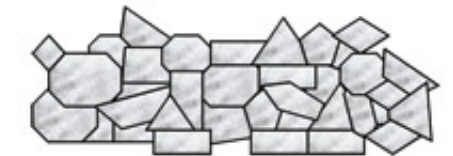
Powder

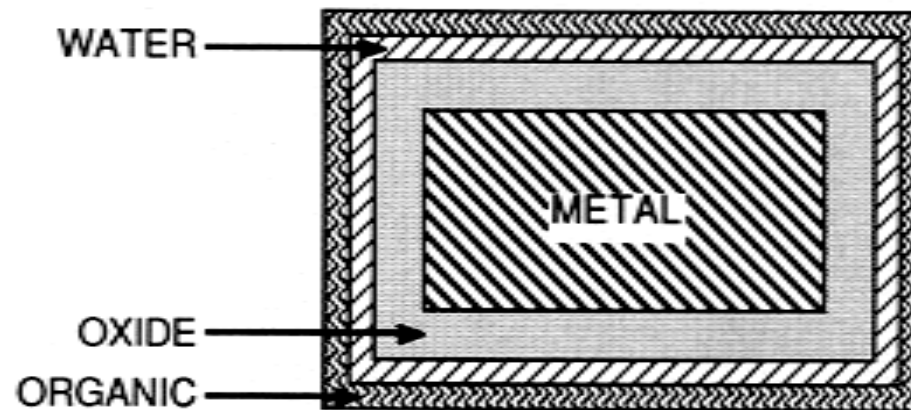


Transparent ceramic

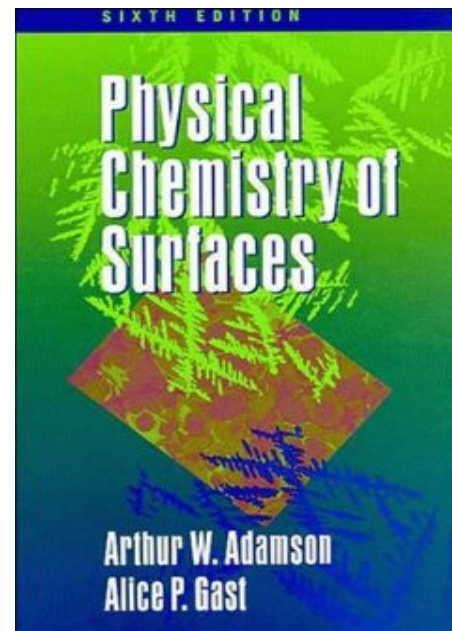


<https://www.llnl.gov/str/April06/Soules.html>





**Figure 3.1.** Representation of materials of lower surface energy coating materials of higher surface energy, leading to a net reduction of total surface energy ( $\gamma_{\text{new surface}} + \gamma_{\text{interface}} < \gamma_{\text{old surface}}$ ).



# Um exemplo: sílica de Stöber.

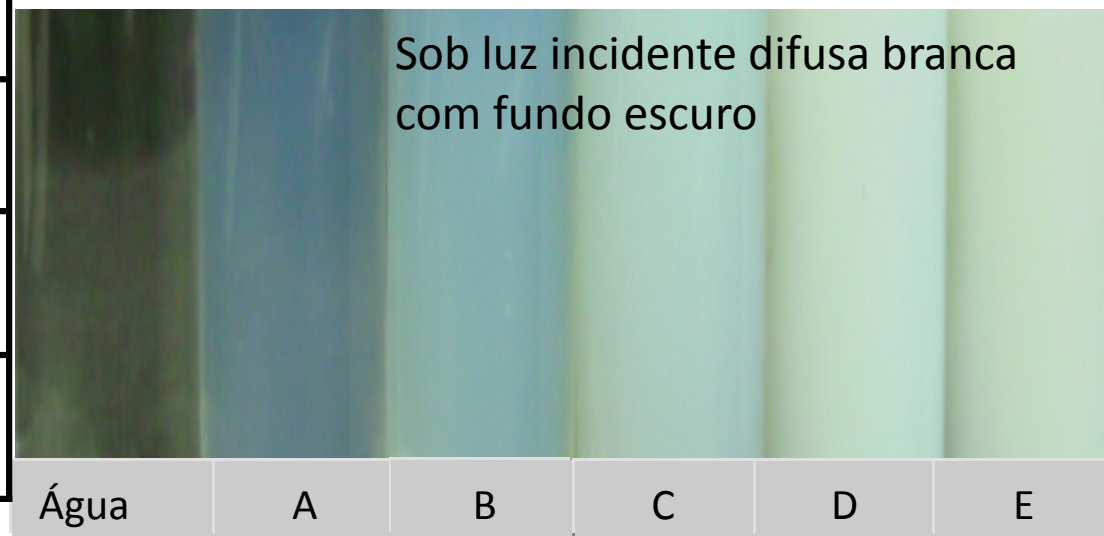
## Preparação das partículas

	A	B	C	D	E
amônia sat. (mL) (Synth)	2	2.5	3	3.5	4
TEOS (mL) (Merck)	4	4	4	4	4
etanol (mL) (Merck)	50	50	50	50	50

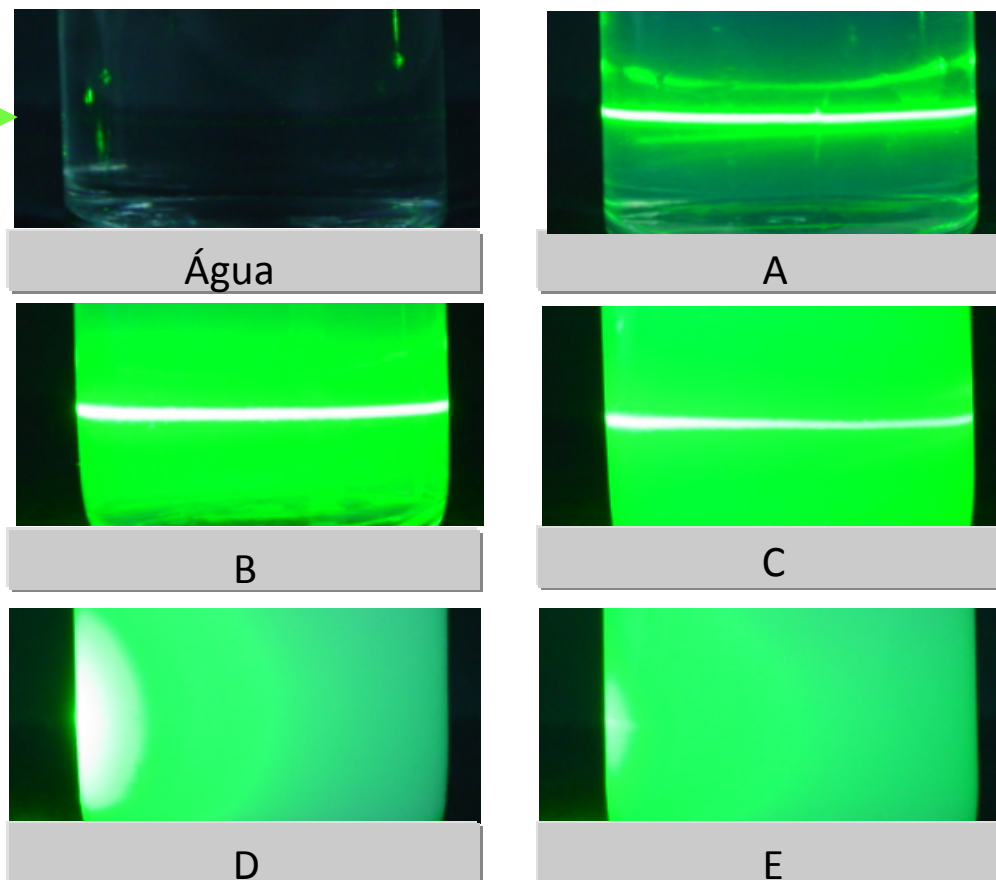


- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts por 2 horas, 36° C

	A	B	C	D	E
amônia sat. (mL) (Synth)	2	2.5	3	3.5	4
TEOS (mL) (Merck)	4	4	4	4	4
etanol (mL) (Merck)	50	50	50	50	50



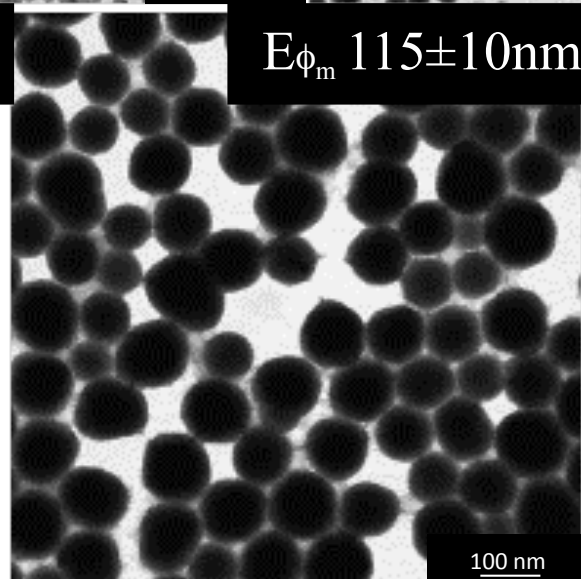
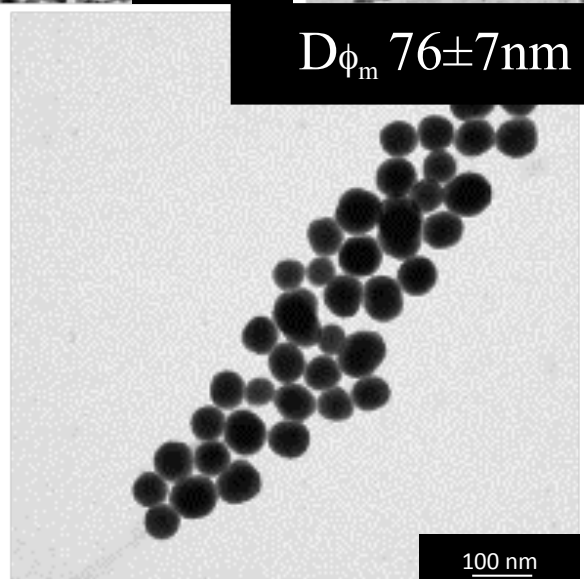
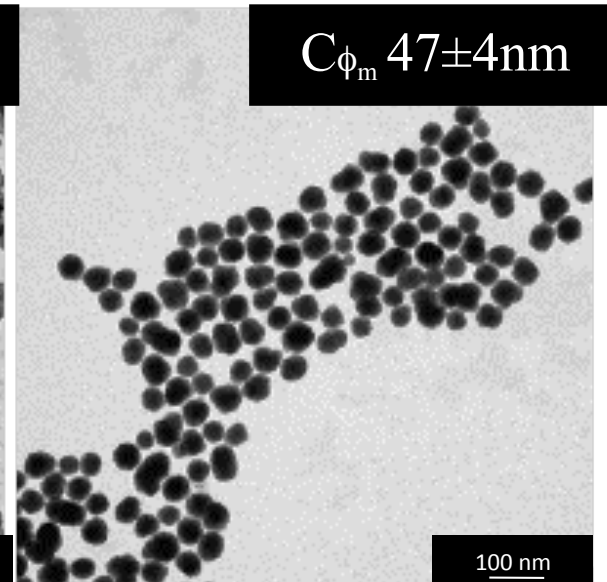
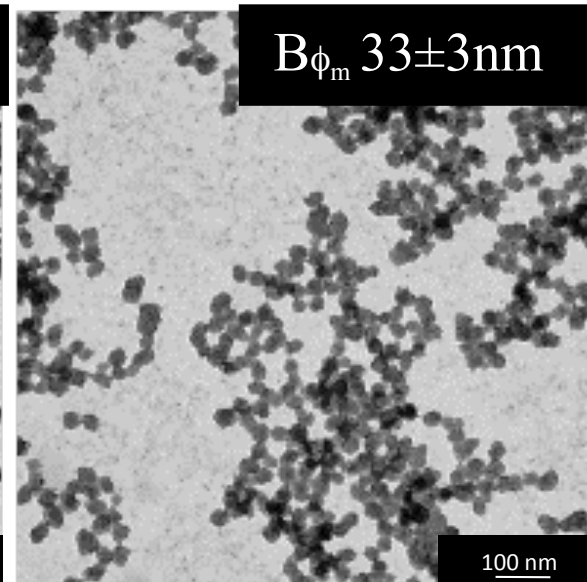
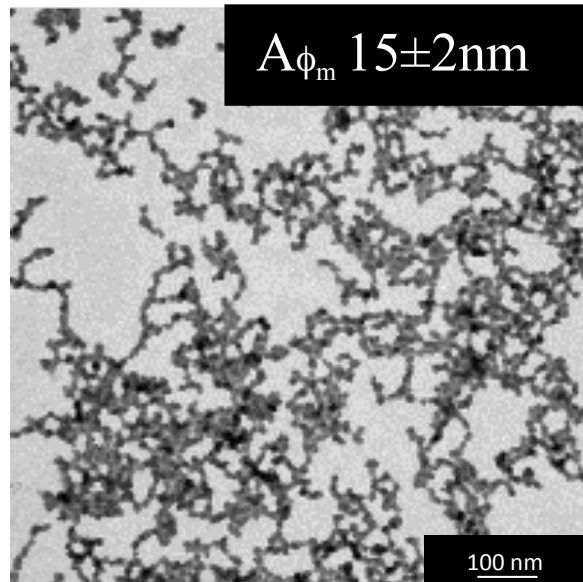
iluminação com laser (5 mW e 532nm) →



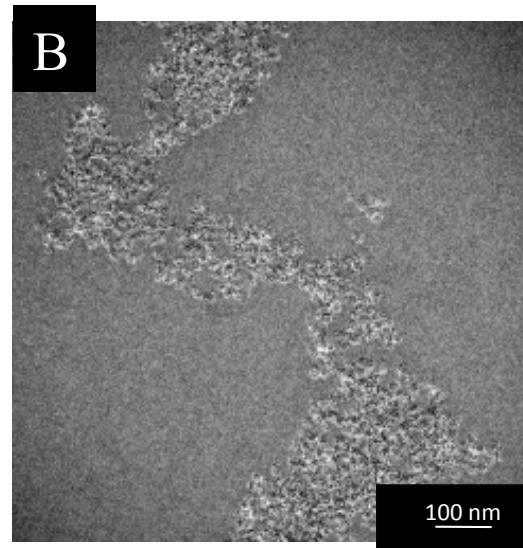
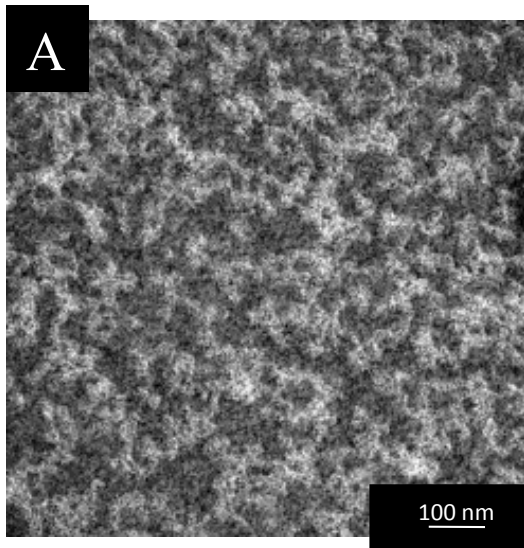
Costa et al., J. Phys. Chem B, 2003



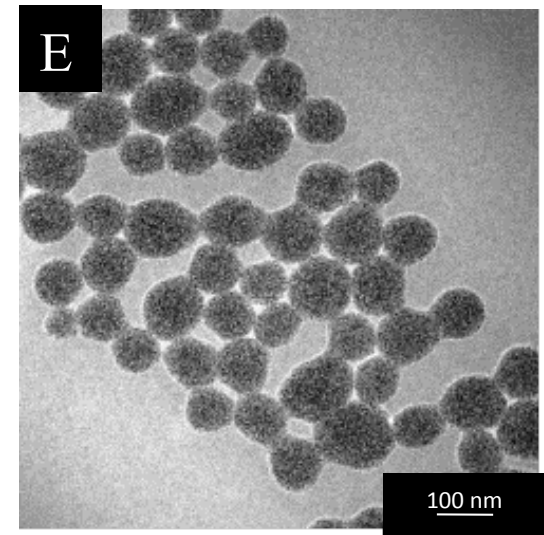
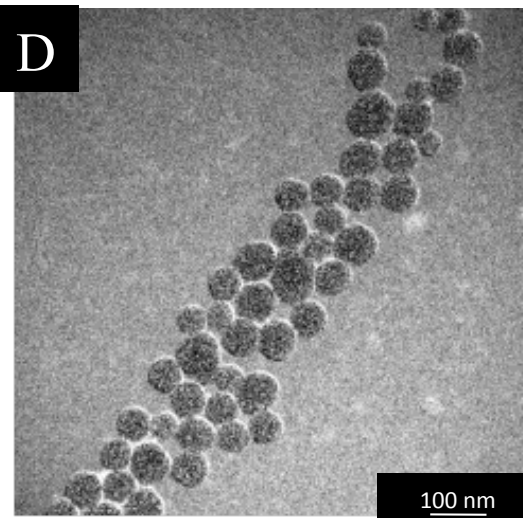
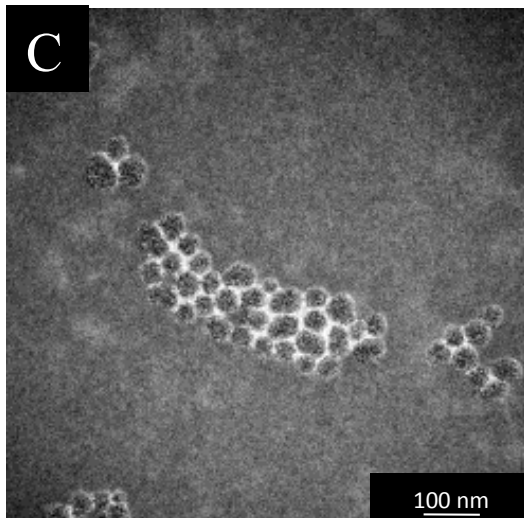
# TEM



# Mapas de carbono (EELS)



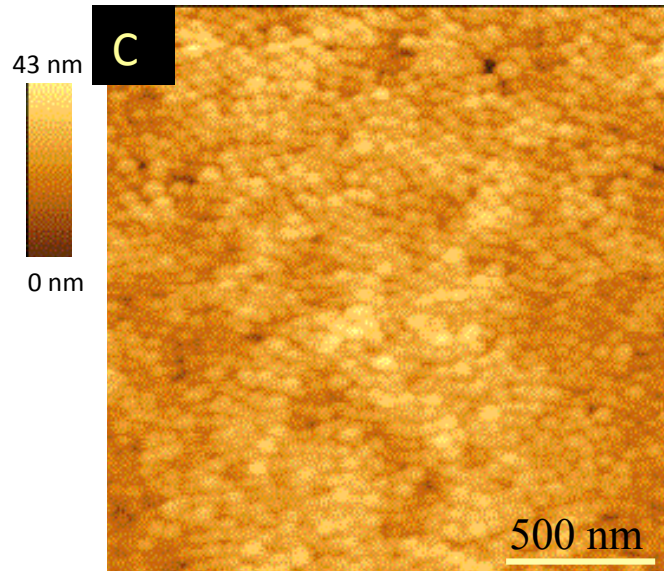
- As partículas menores apresentam **carbono distribuído por toda partícula.**
- As partículas maiores apresentam mais **carbono nas superfícies das partículas.**



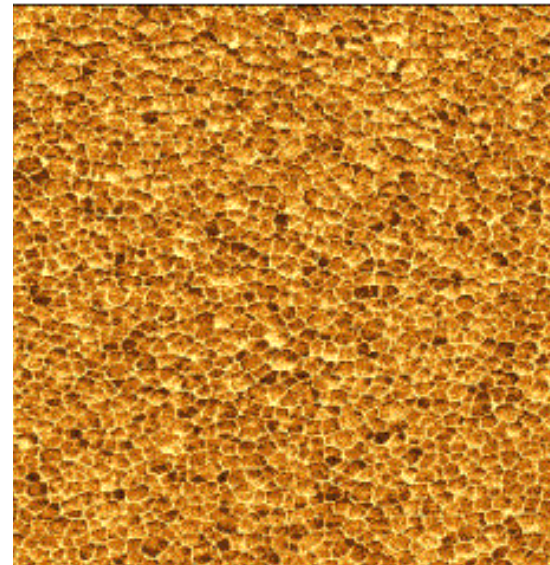


# Imagens de potenciais elétricos

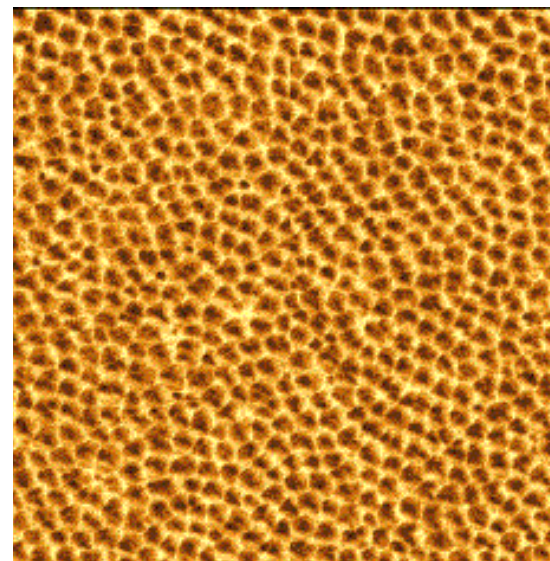
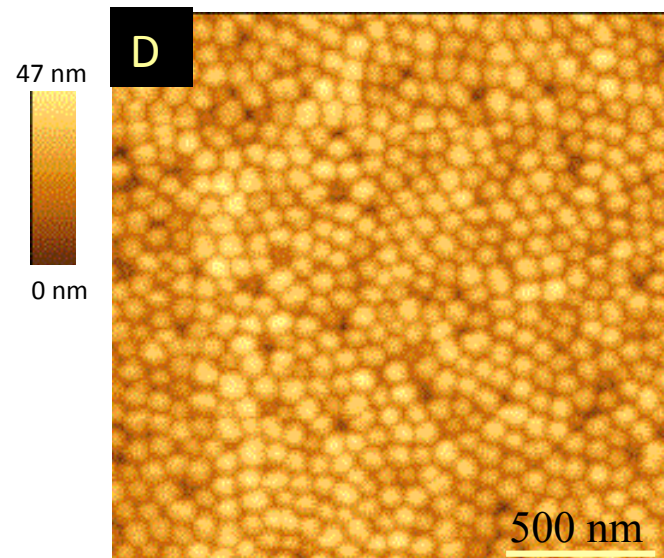
AFM (não contato)



SEPM

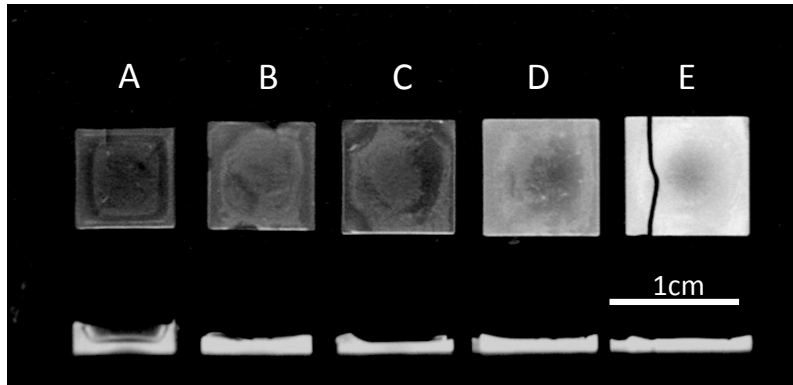


partículas positivas,  
partículas negativas



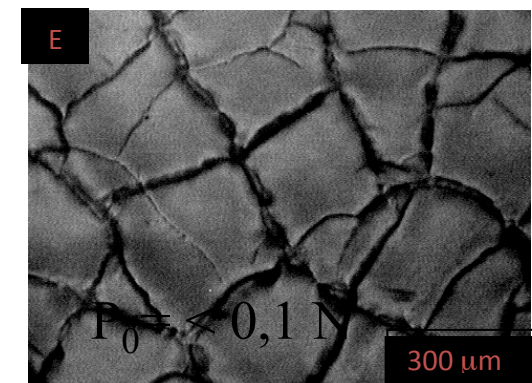
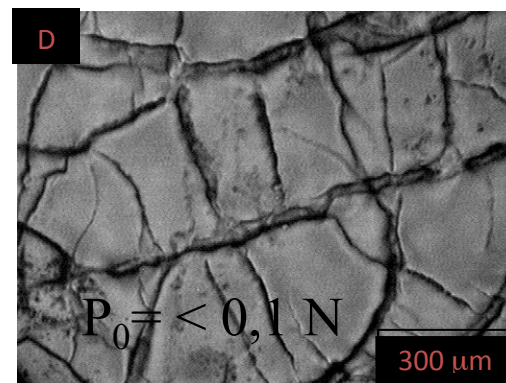
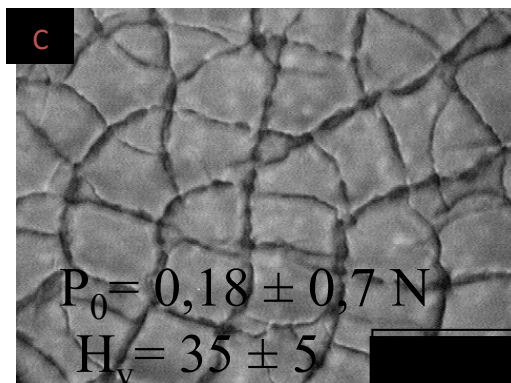
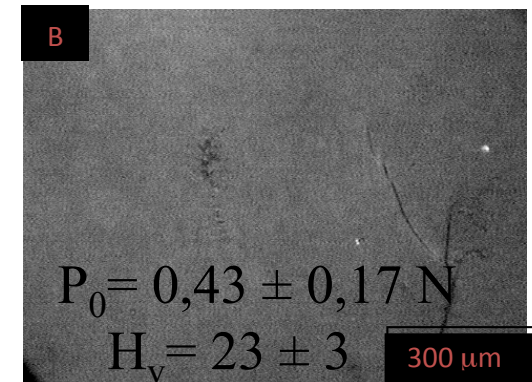
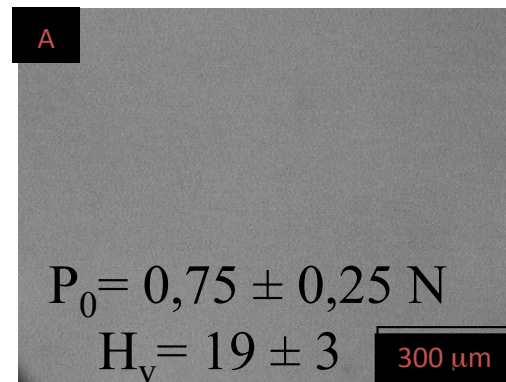
caroços positivos,  
cascas negativas

# Monolitos de partículas de sílica



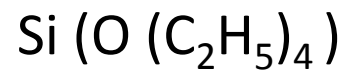
- Monolitos com partículas maiores:
  - menos espessos
  - baixa contração linear
  - mais opacos
  - mais duros e quebradiços

- Monolitos com partículas menores:
  - superfície sem rachaduras
  - mais transparentes
  - elevada contração linear
  - maior tenacidade à fratura

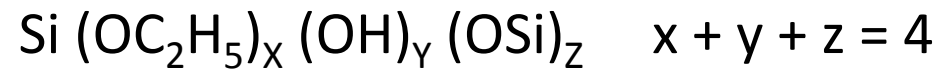




Monômero

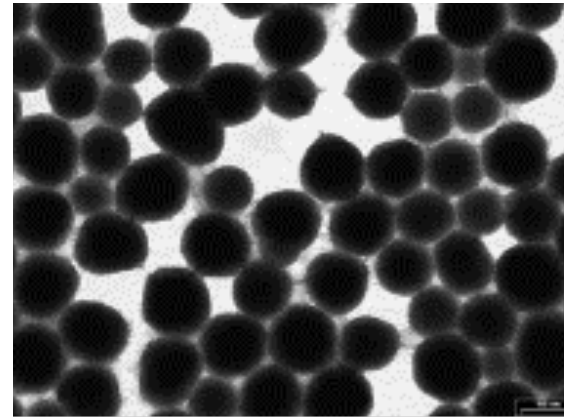
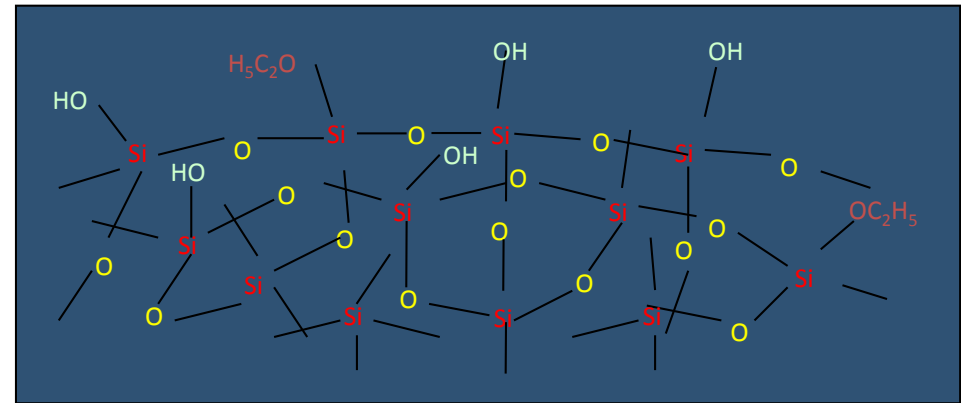
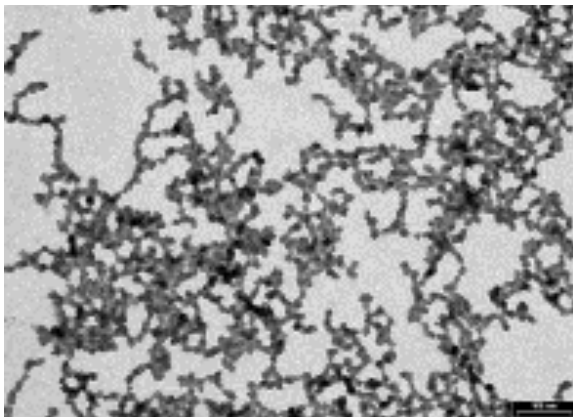
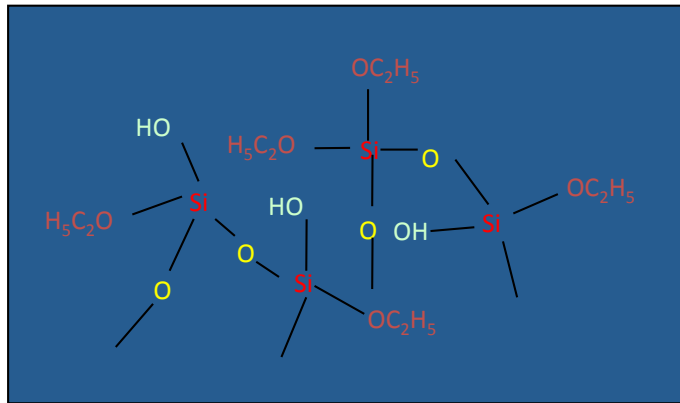


Polímero

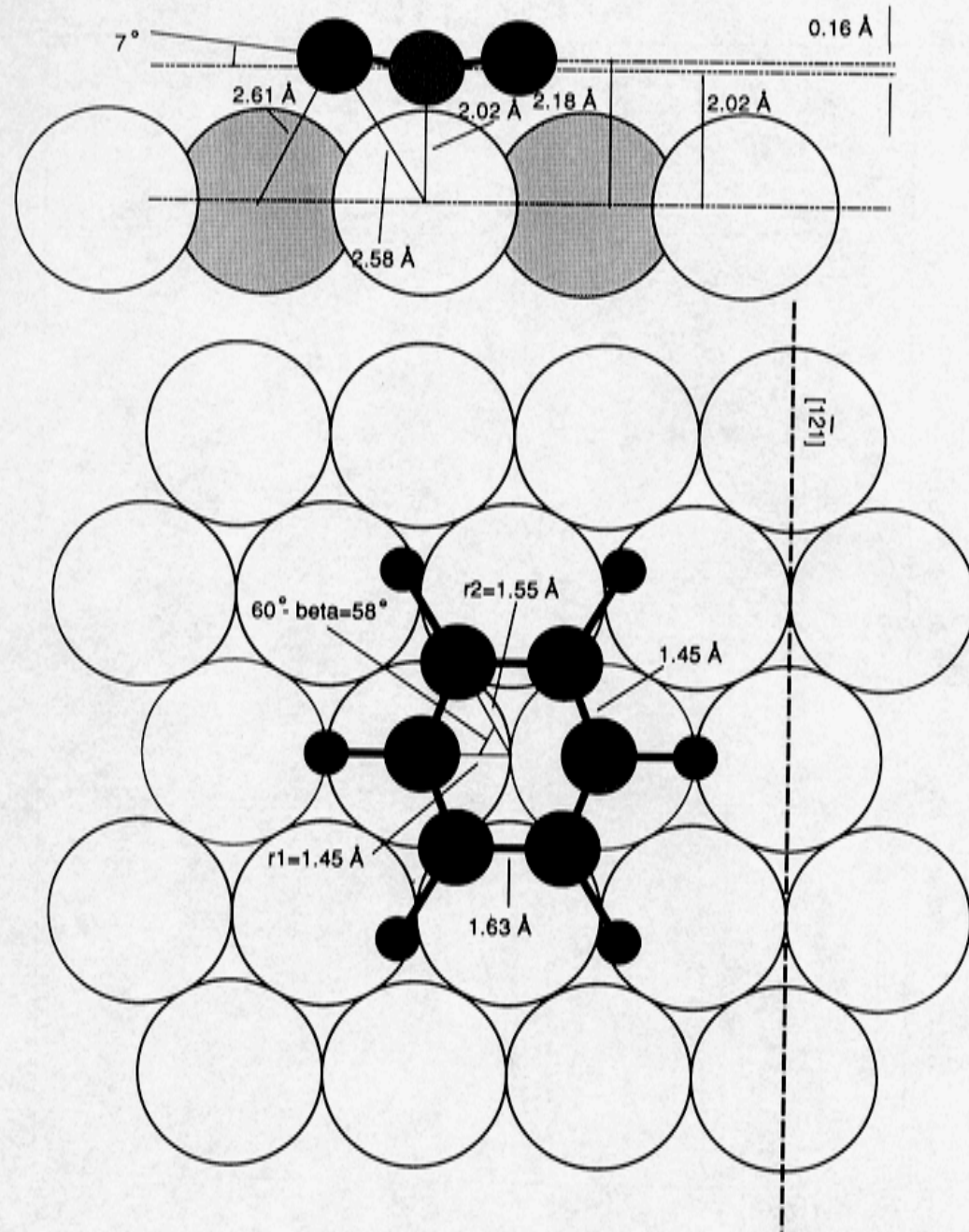


Partícula

pH 7-10, na ausência de sal



Benzeno adsorvido em Pt(111): camada desordenada, **moléculas em forma de barco**. A camada se ordena na presença de CO co-adsorvido.



**Figure 2.29.** The surface structure of benzene in a disordered monolayer on Pt(111). The chemisorbed benzene layer remains disordered in the absence of coadsorbed CO. Note the bending of the benzene molecule into a boat-like surface structure.



Interfaces de  
vida curta e de  
vida longa.

Interface ar-  
água é  
negativa

Adsorção  
preferencial de íons  
 $\text{OH}^-$

(Bolhas de ar em  
água migram para  
o eletrodo  
positivo).



De onde vem e como se forma a  
eletricidade atmosférica?





- O problema: cargas elétricas em isolantes
  - Identidade e origem dos portadores de cargas
- Distribuição espacial das cargas
  - Termoplásticos, látex, partículas, sílica, celulose.
- Hipótese: a atmosfera é um reservatório de cargas
- Verificação: metais adquirem carga sob umidade elevada

# O problema: eletroneutralidade e cargas em dielétricos

- Polímeros, vidros e outros isolantes são usualmente considerados como eletroneutros, em uma escala supramolecular.
- ...mas tornam-se *eletrostaticamente carregados* sob várias condições.
- **Quais** são as espécies portadoras de cargas em isolantes **carregados** e **onde** elas estão (**microscopicamente**)?





# Nós entendemos a eletrização de contacto de isolantes?

- Descoberta por Tales de Mileto:  
âmbar esfregado com lã atrai  
pedacinhos de palha.

## Thales of Miletus



# Não entendemos a eletrização de contacto de isolantes

- “... one of the earliest manifestations of electrical science.
- Yet **reproducible experiments remain a challenge.**
- A generally agreed upon theory of insulator-insulator charging **remains elusive.”**

*G.S.P. Castle, J. Electrostatics 1997*



## Thales of Miletus



- “... one of the earliest manifestations of electrical science.
- Yet **reproducible experiments remain a challenge**.
- A generally agreed upon theory of insulator-insulator charging **remains elusive**.”

*G.S.P. Castle, J. Electrostatics 1997*

## Não entendemos a eletrização de contacto de isolantes

- “...the charging of insulators comes from a transfer of electrons, of ions, or of both?”
- Montgomery: **always** electrons
- Loeb: **generally** electrons
- Henry **feels** that the question is **still an open one**.
- I (Harper) am of the opinion...that the carriers are **never** electrons ... in an insulator.”

*Adrian G. Bailey, J. Electrostatics 2001*

# Cargas estáticas: um problema antigo e não-resolvido

“Surprisingly, although electrostatic charging is well known, **it remains among the most poorly understood areas of solid-state physics.**”

“**Most researchers believe** that insulator charging is a surface phenomenon.”

“...***no reasonable*** explanation of the effective electric field has yet emerged.”

Schein LB

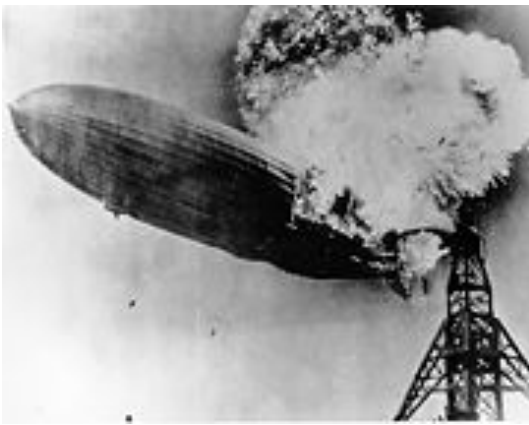
Recent progress and continuing puzzles in electrostatics.

*Science*, 316, 1572-1573 (2007).

# Princípio da Eletroneutralidade?

*“One of the basic **assumptions** of chemical thermodynamics is that bulk matter is **electrically neutral; abandoning that assumption allows us** to contemplate, for example, the free energy of transferring a single ion from one phase to another.”*

L.S.McCarty and G.M.Whitesides, *Electrostatic Charging due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets*,  
**Angew. Chemie Int. Ed. 2008, 47, 2188-2207**



Explosões de pó são frequentemente desencadeadas por descargas eletrostáticas



The first dust explosion that was outlined in a world literature occurred in 14 December 1785 in Italy. Turin Science Academy noticed that it was an explosion of flour dust in the centre of Turin. According to literature all building was destroyed - reported by Rafal Porowski from HQ of SFS.  
<http://www.ppoz.pl/wwwold/current.htm>



# Visão atual: eletrificação por contacto

- Mecanismos diferentes
  - Transferência de elétrons no contacto entre metais e semi-condutores
  - Transferência de íons no contacto entre fases que contêm íons móveis
  - *Isolantes?*

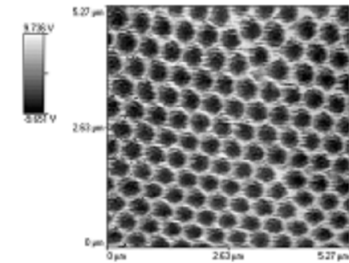
# Visão atual: eletrificação por contacto

- Mecanismos diferentes
  - Transferência de elétrons no contacto entre metais e semi-condutores
  - Transferência de íons no contacto entre fases que contêm íons móveis
  - *Uma proposta recente:* partição assimétrica de íons hidróxido entre camadas de água adsorvidas no contacto entre materiais não iônicos, isolantes.
    - L.S.McCarty and G.M.Whitesides, *Electrostatic Charging due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets*, **Angew. Chemie Int. Ed.** **2008**, 47, 2188-2207

# Resultados anteriores

- Complexa e inesperada distribuição de cargas em todos os materiais examinados por microscopias de varredura de sonda (EFM, KFM/SEPM):

—A. Galembeck, C.A.R. Costa et al., *Polymer*, 42, 4845, 2001; F. Galembeck C.A.R. Costa, A. Galembeck, M.C.V.M.Silva, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 2001, **73**, 495

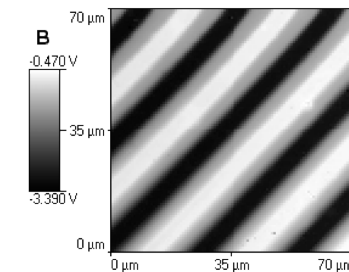


- Em látex, excesso local de cargas causado por excessos locais de ( $K^+$ ,  $Na^+$  and  $R-SO_4^-$ ), evidenced by KFM and EELS-TEM

—A.H. Cardoso et al., *Langmuir* 14 (1998) 3187 and 15 (1999) 4447

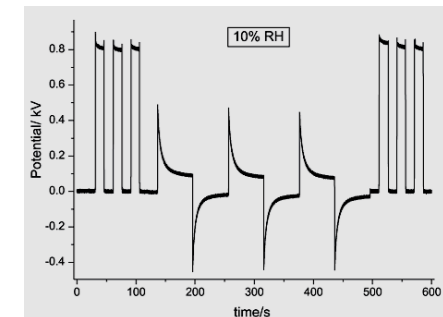
- Nanopadrões elétricos em sílica, derivados da água adsorvida.

—R.F.Gouveia, C.A.R. Costa, F. Galembeck, *J. Phys. Chem B*, 2005, **109**, 4631 and *J. Phys. Chem. C* **2008**, **112**, 17193.



- Papel e celulose adquirem e dissipam cargas durante a troca de água com a atmosfera.

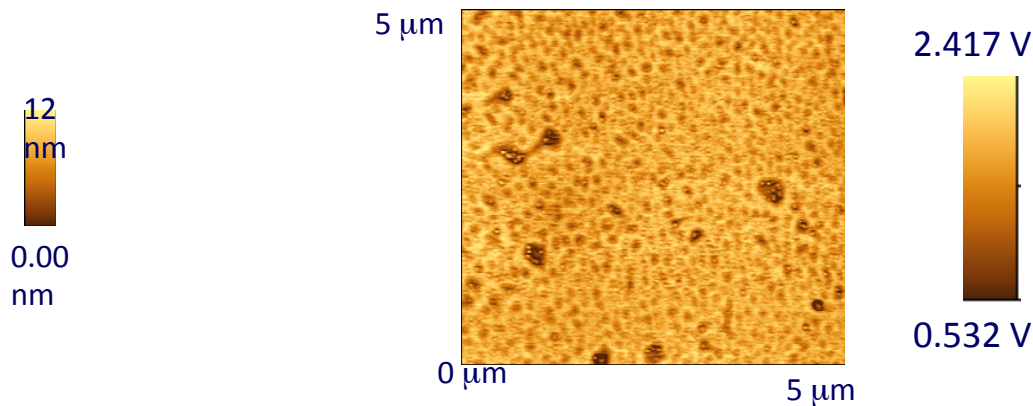
—L.C.Souares, S. Bertazzo, T.A.L. Burgo, V. Baldim, F. Galembeck, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008, **19**, 277.



# Ferramentas microscópicas e nanoquímicas

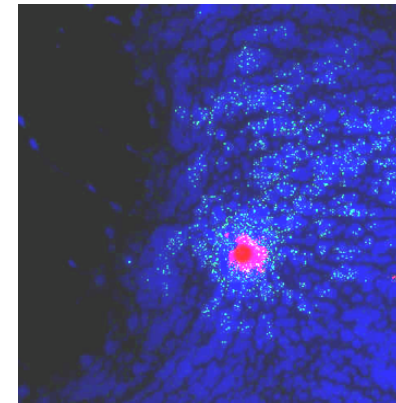
- KFM/SEPM

- baseada no método de Kelvin de medição de potenciais elétricos, sem contacto.
- mapeamento elétrico + imagem topográfica



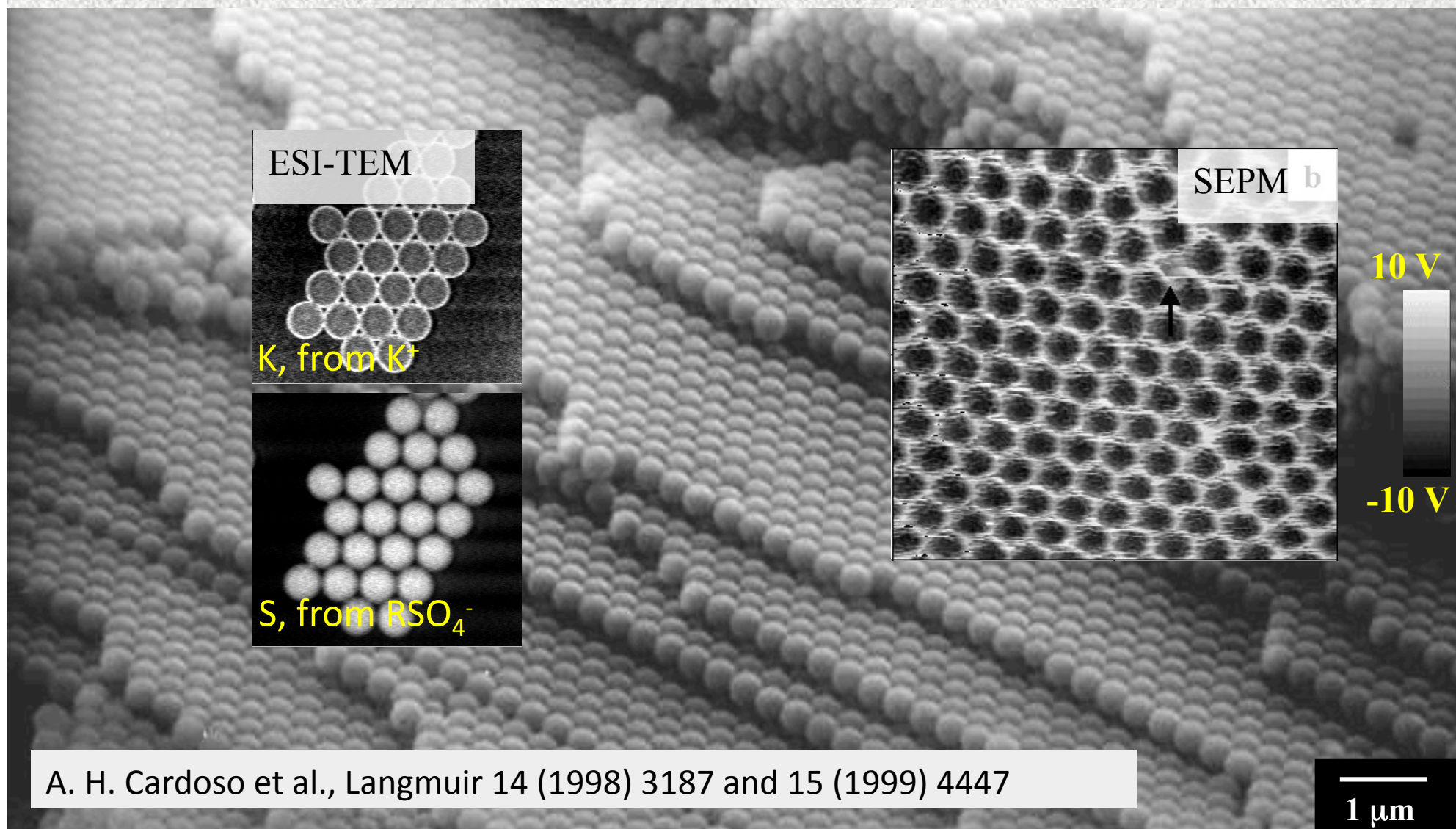
- ESI-TEM

- espectros EELS de áreas selecionadas.
- mapas elementares
- alta sensibilidade a elementos leves(**S**, **C**, **O**)
- “single atom technique”



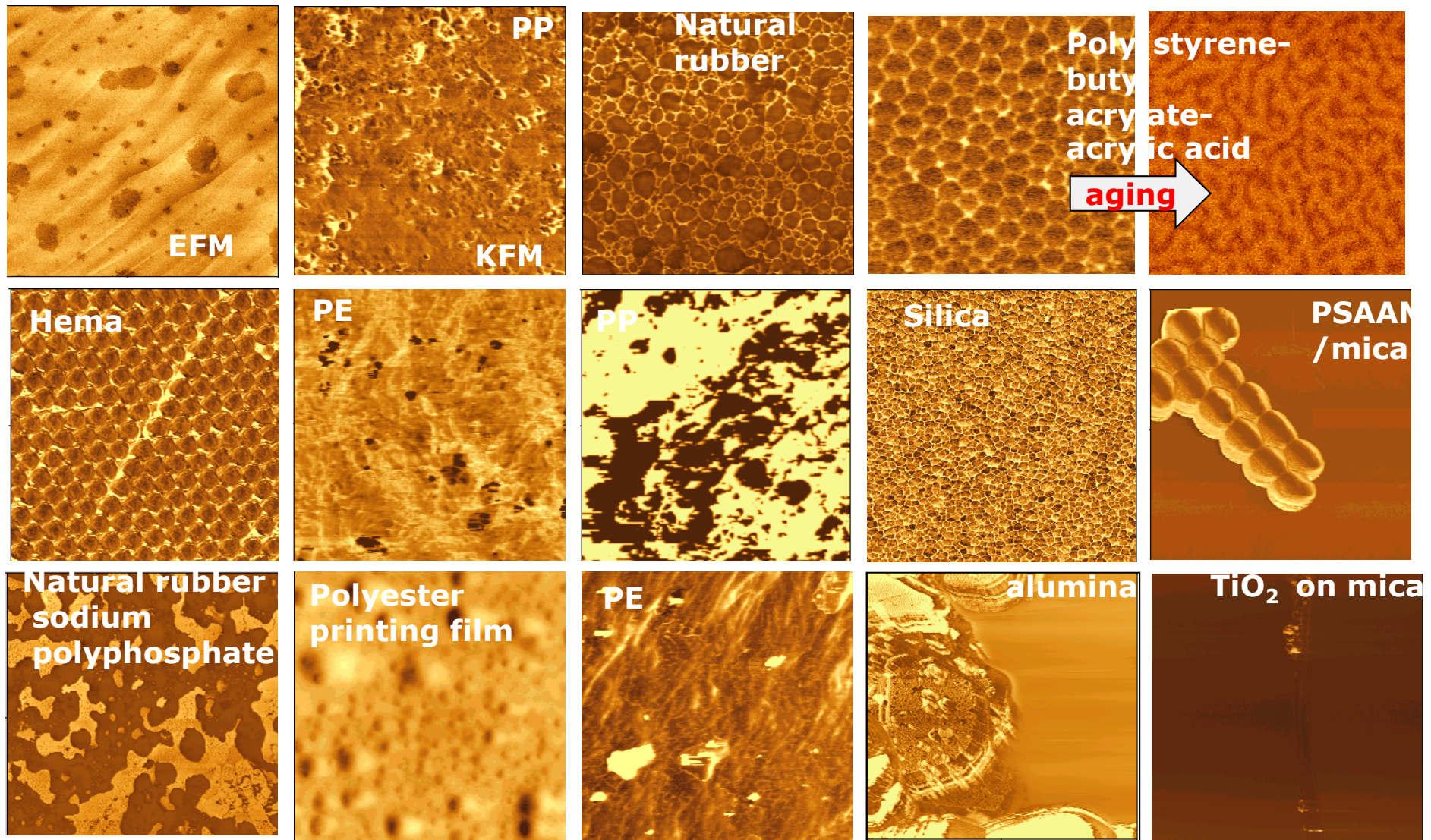


Macrocristais de PS-HEMA não são arranjos de partículas neutras: rede positiva com caroços.

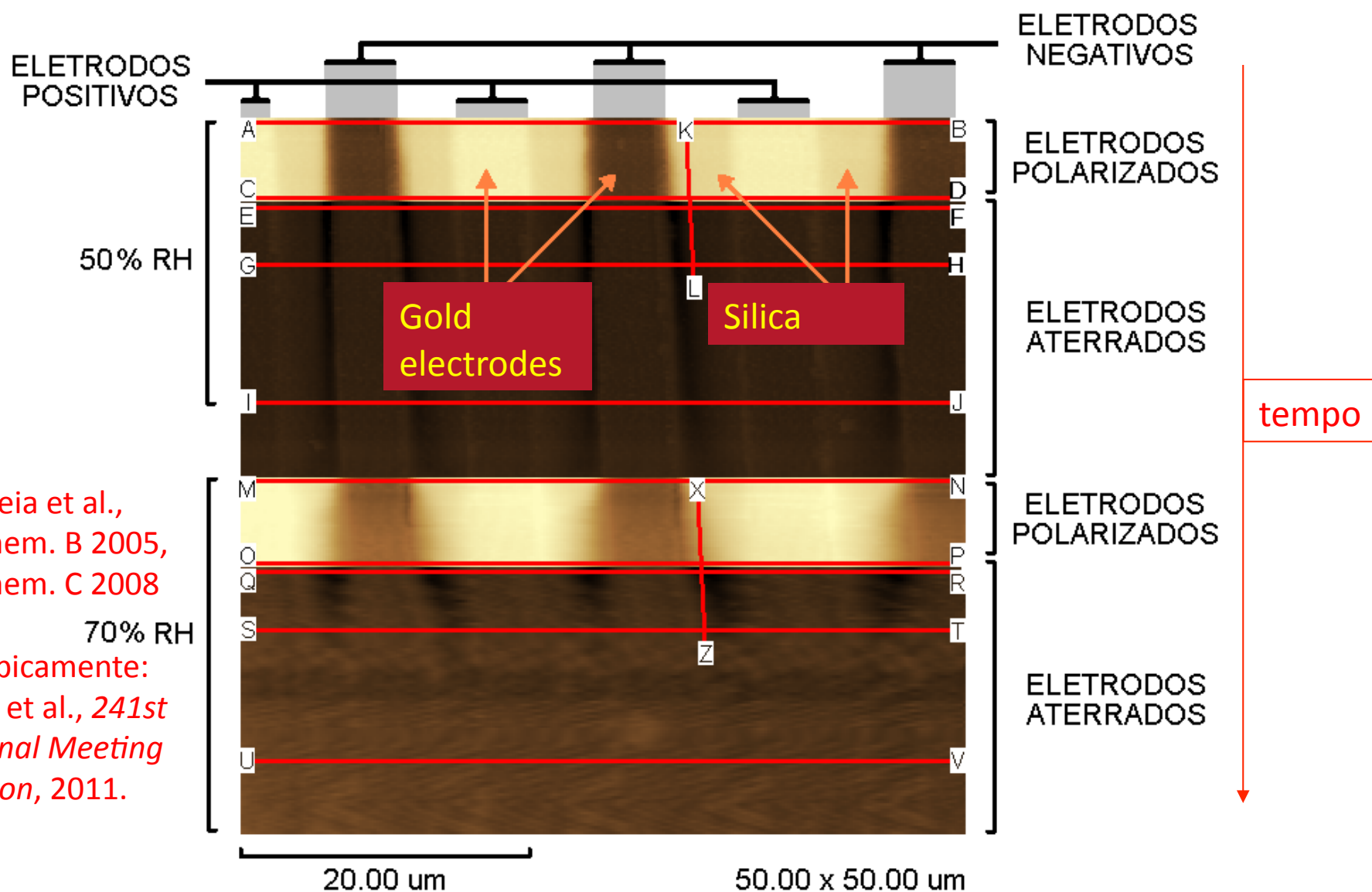




Complexa distribuição de cargas elétricas e grandes gradientes de potencial elétrico em todos os isolantes examinados. (A. Galembeck, C.A.R. Costa et al., Polymer, 42, 4845, 2001)



# Efeito da umidade em imagens de potencial elétrico

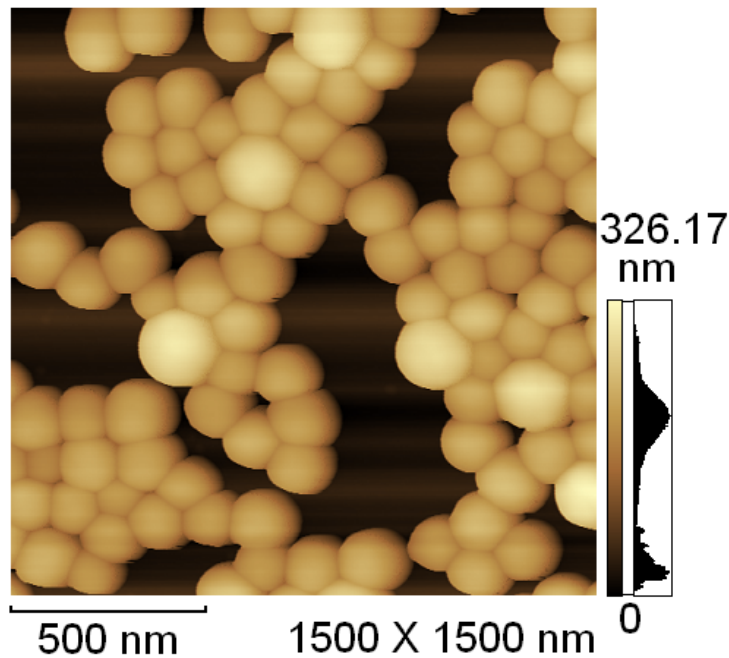


R. F. Gouveia et al.,  
J. Phys. Chem. B 2005,  
J. Phys. Chem. C 2008  
Verificado macroscopicamente:  
Burgo TAL et al., 241st  
ACS National Meeting  
& Exposition, 2011.

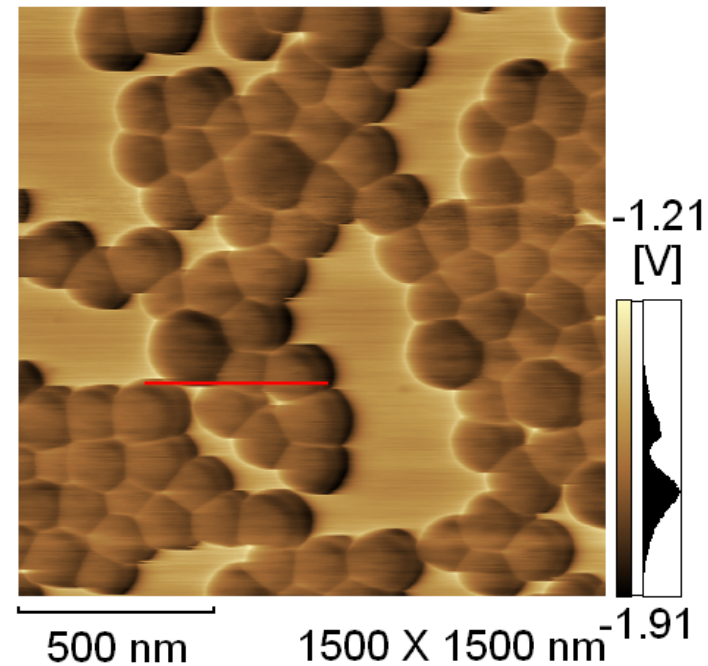


# Partículas de sílica e fosfato de alumínio adquirem carga quando adsorvem vapor de água

**AFM 30% RH**



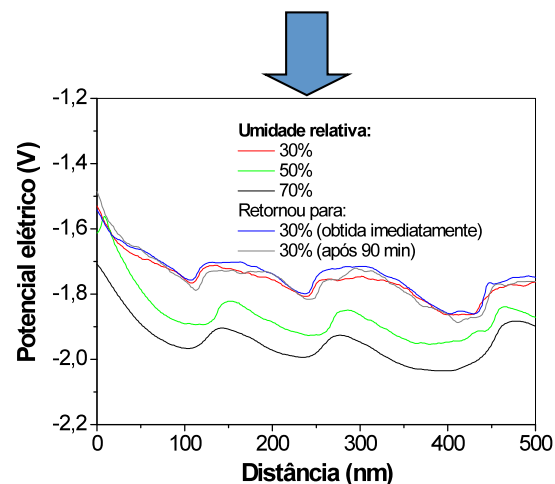
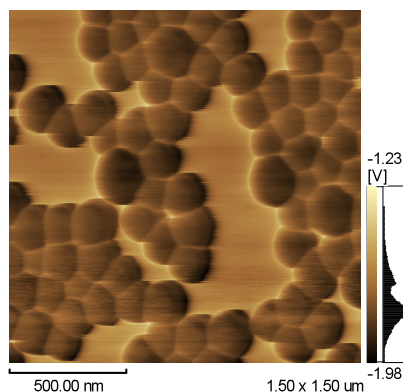
**Micrografia Kelvin 30% RH**



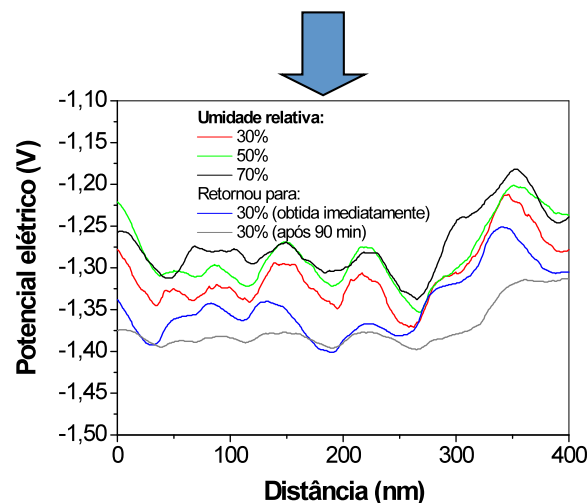
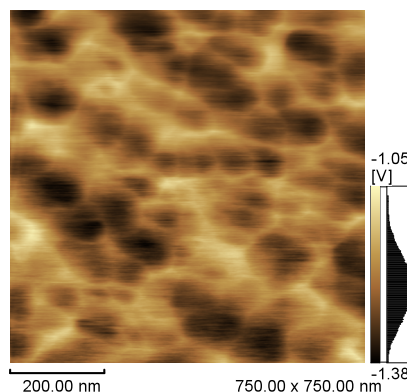


# Partículas de sílica e fosfato de alumínio, SDS sobre mica adquirem carga quando adsorvem vapor de água

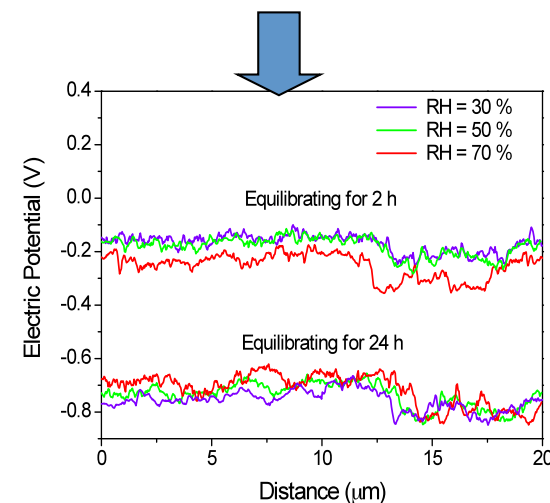
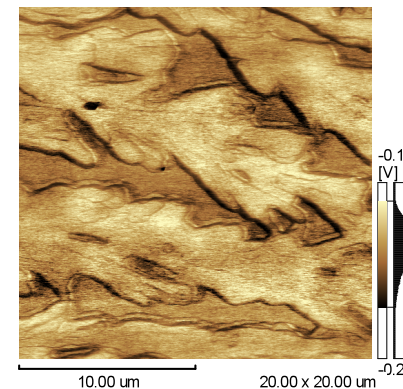
Sílica



Fosfato de alumínio



SDS



# Um novo modelo

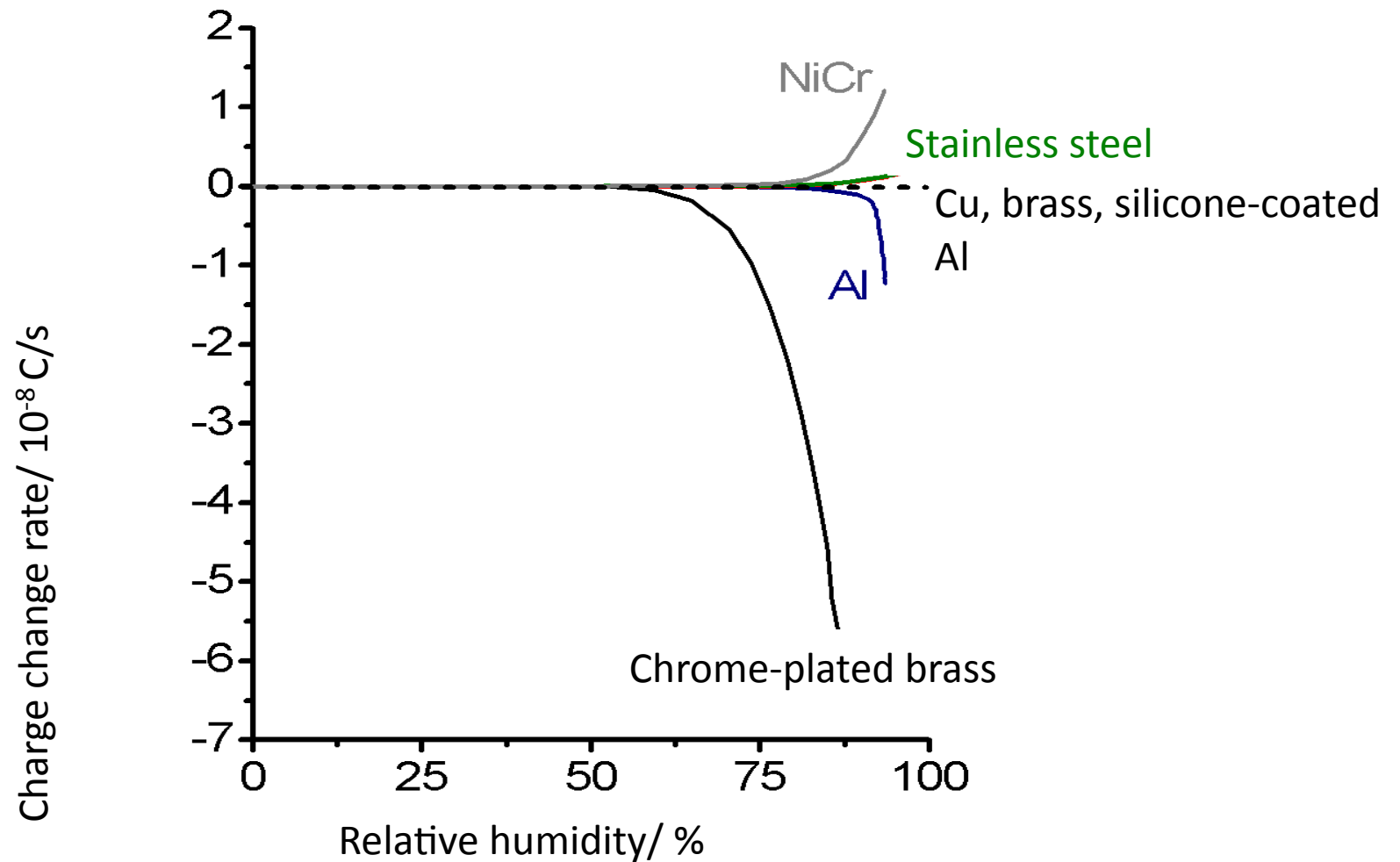
- Íons da água adsorvida conferem carga às superfícies.
  - ...e ao interior de sólidos em que são absorvidas,
  - ...mesmo em sólidos hidrofóbicos.
- Partição de íons é determinada por interações químicas específicas e pelos potenciais locais.
  - $\mu_i = \mu_i^\circ + RT (\ln x) + zFV$
  - excesso de  $[H^+]$  sob V negativo
  - excesso de  $[OH^-]$  sob V positivo.

**A atmosfera é um reservatório de cargas para isolantes.**

- Rezende C.; Gouveia R.F.; da Silva M.A.; Galembeck F.; Detection of charge distributions in insulator surfaces. *Journal of Physics – Condensed Matter*, 21, **2009**, 263002 (invited topical review)

# Metais isolados

- Carga de amostras macroscópicas é medida usando-se “xícaras de Faraday”.
- Problema: experimentos de controle com xícaras vazias mostraram o acúmulo de cargas, em umidade elevada.
- Hipótese: metais em ambientes blindados também adquirem excesso de carga elétrica, sob umidade elevada.

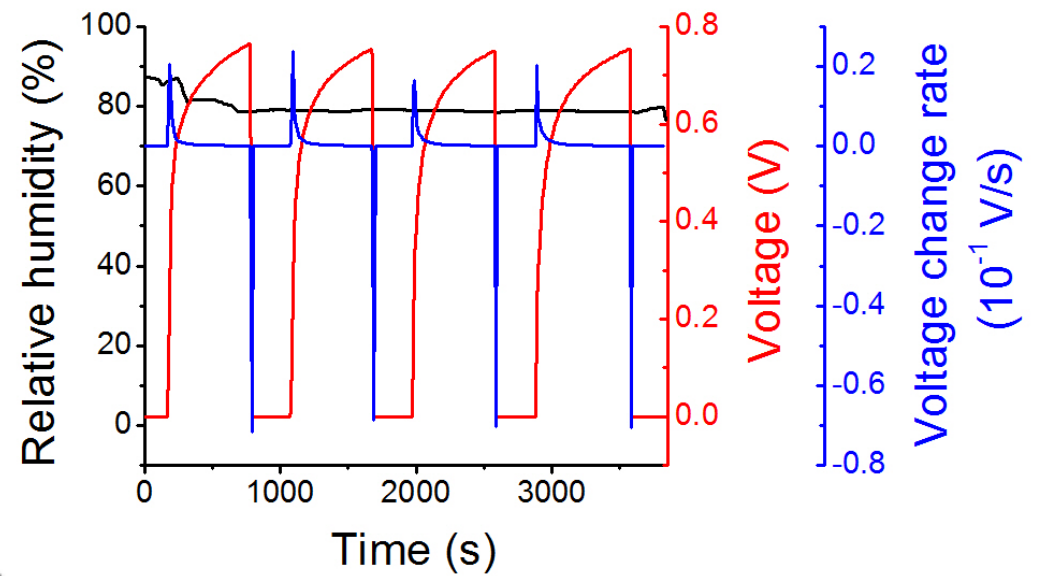
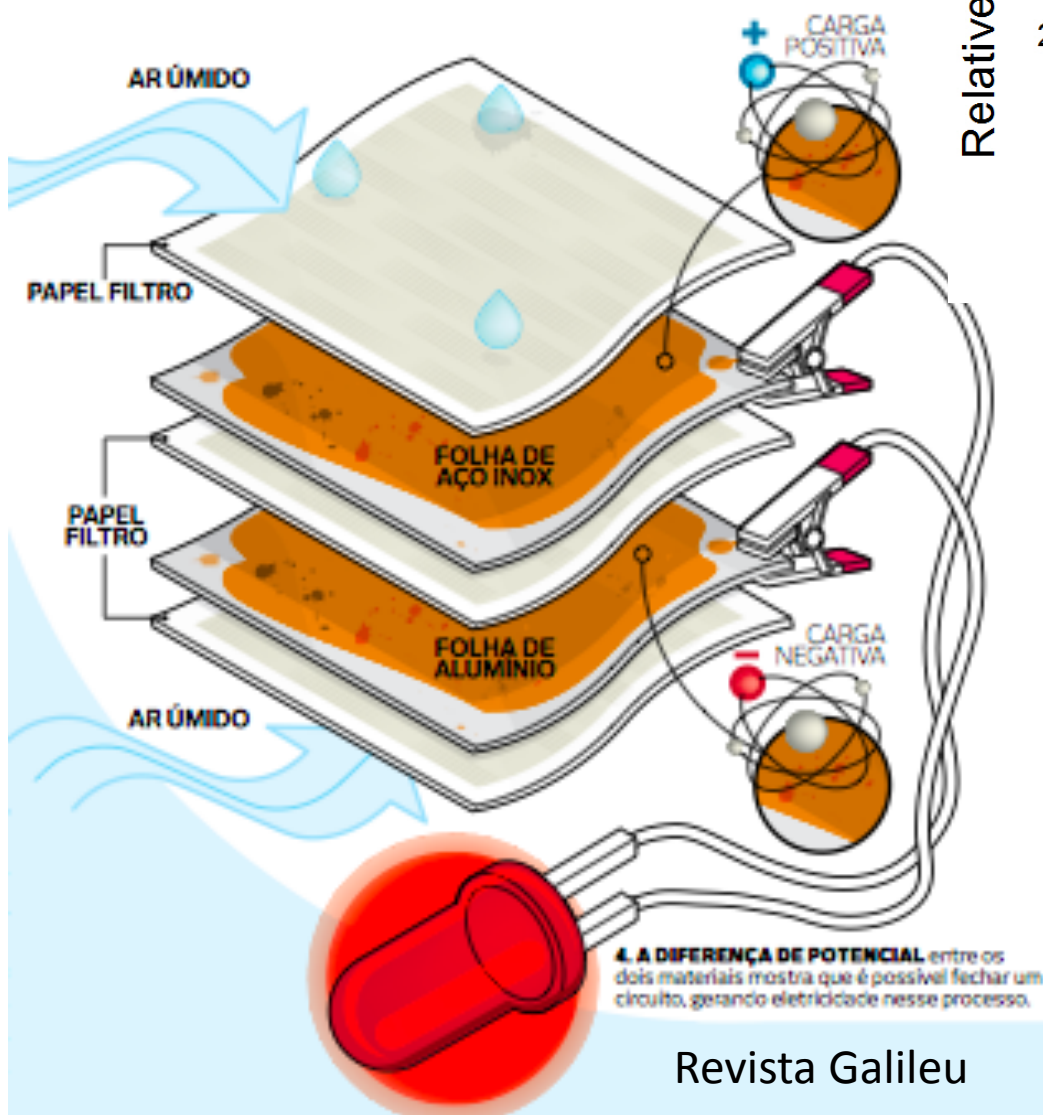


*“Charge Partitioning at Gas-Solid Interfaces: Humidity Causes Electricity Buildup on Metals”*

T.R.D. Ducati, L.H. Simões, F. Galembeck

*Langmuir*, **2010**, 26, 13763-13766. DOI: 10.1021/la102494k





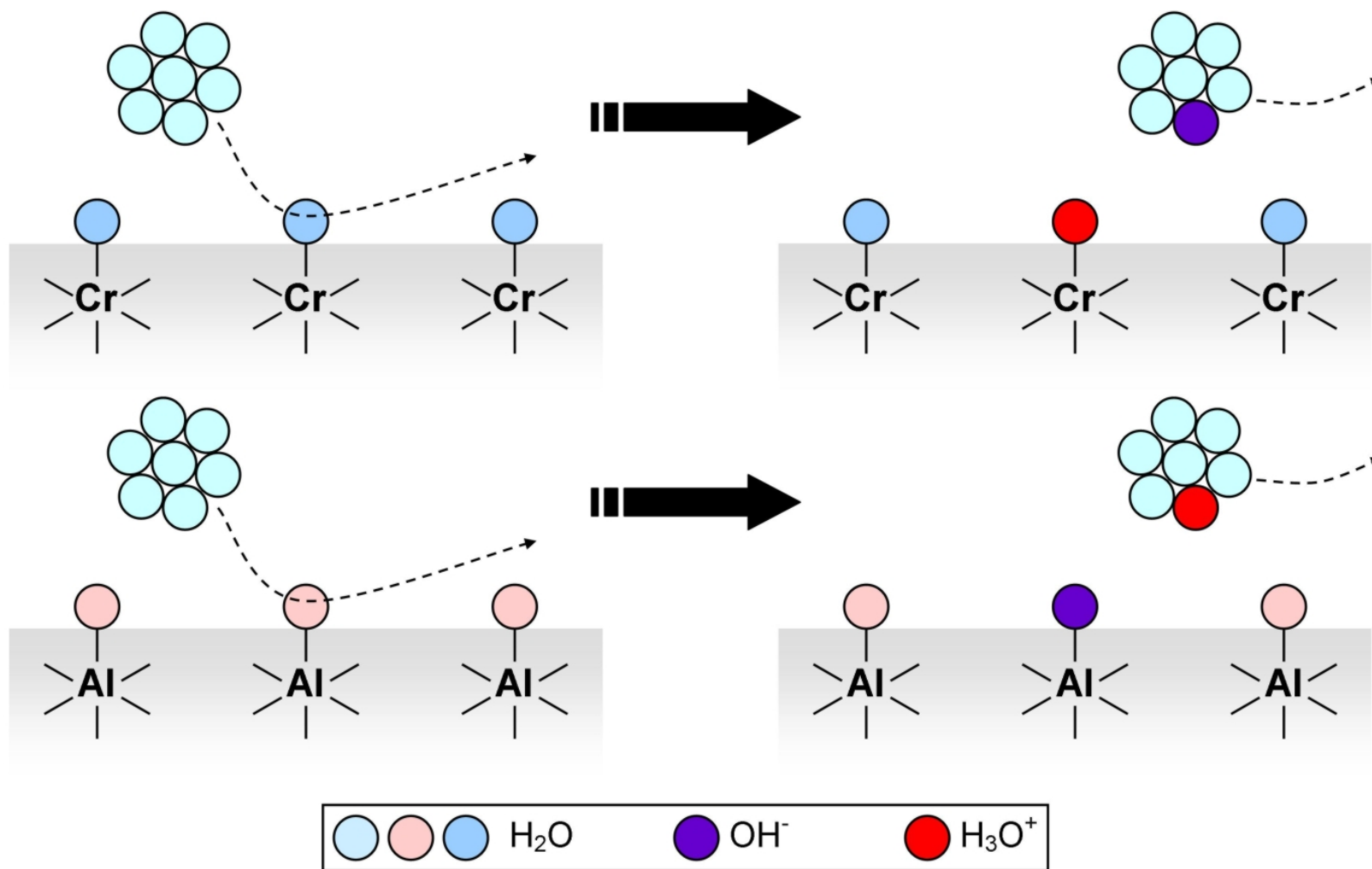
*“Charge Partitioning at Gas-Solid Interfaces: Humidity Causes Electricity Buildup on Metals”*

T.R.D. Ducati, L.H. Simões, F. Galembeck

*Langmuir*, **2010**, 26, 13763-13766.

**Carga espontânea de capacitor**

# Como? Ácidos e bases de Brønsted



*"Charge Partitioning at Gas-Solid Interfaces: Humidity Causes Electricity Buildup on Metals"*

Telma R. D. Ducati, Luís H. Simões, Fernando Galembeck

*Langmuir*, **2010**, 26, 13763-13766. DOI: 10.1021/la102494k

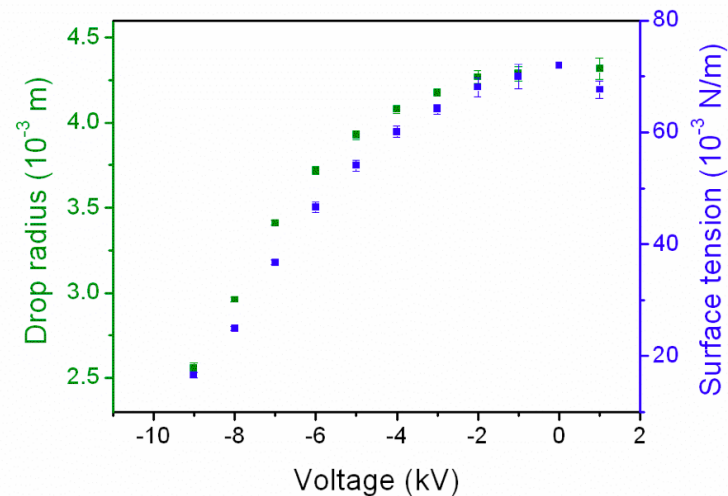
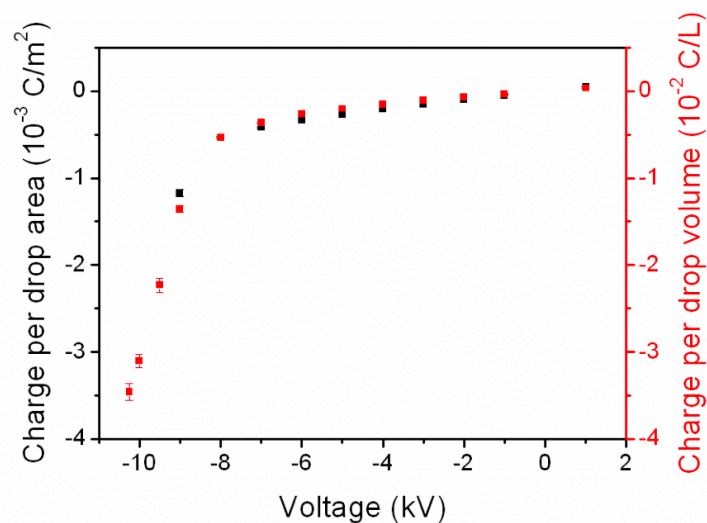
# Novos resultados

- T.A.L. Burgo, C.A. Rezende, S. Bertazzo, A. Galembeck, F. Galembeck, *Electric Potential Decay on Polyethylene: Role of Atmospheric Water on Electric Charge Build-up and Dissipation*, J. Electrostatics (aceito) “This is probably one of the best papers on electrostatic charging of insulators that I have ever read...”
- L.P. Santos, T.R.D. Ducati, L.B.S. Balestrin, F. Galembeck, *Water with Excess Electric Charge*, J. Phys Chem (aceito) “This is careful, first class work...”

# Água com excesso de cargas



- Água goteja de uma agulha eletrizada.
- Mede-se a carga por unidade de área, de volume e a tensão superficial





# Conclusão

- Adsorção e dessorção de água, condensação e evaporação são acompanhadas pela partição de íons.
- Devido a interações específicas.
- Isto ocorre mesmo na ausência de campos elétricos externos.
- Soma-se ao efeito de campos externos ou de injeção ou extração de cargas por eletrodos.

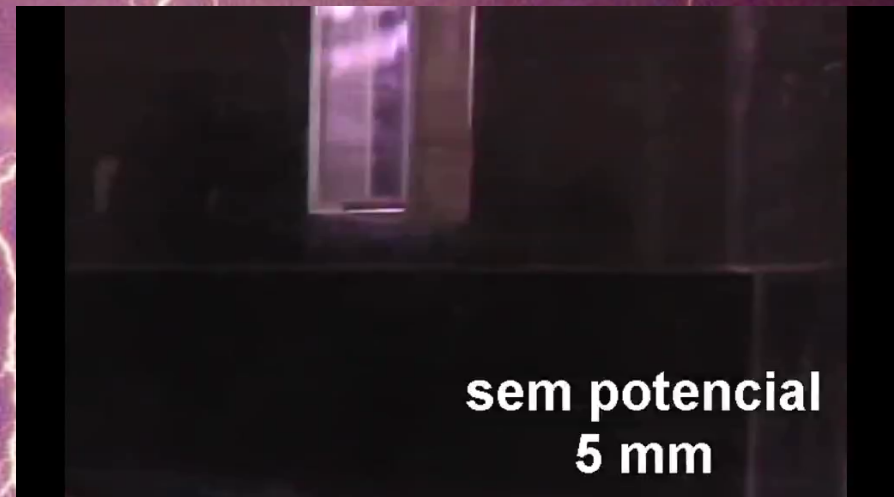
# Conclusão

- A atmosfera é um reservatório de cargas.
- A transferência de cargas é mediada por íons:  $\text{OH}^-$  and  $\text{H}^+$ .
- Dupla camada elétrica na interface sólido-gás.

Uma nova e surpreendente propriedade de  
interfaces,  
nanoestruturas complexas e riquíssimas nas  
suas propriedades.

# Perspectivas

- Interação controlada com a eletricidade atmosférica
  - Relâmpagos
  - Tempestades
- Captura de eletricidade da atmosfera



**sem potencial  
5 mm**

# Já temos boas teorias para a Química e para os materiais?

- "O Fim da Ciência", um livro dos anos 90.
- A ciência reducionista produziu alguns sucessos mas deixou muitos problemas por resolver (Wolfram).
- Conhecemos leis fundamentais mas não conseguimos usá-las para fazer previsões: "o efeito borboleta" (Lorenz).



# Falsas hierarquias

- O que alguns afirmam:
- As leis fundamentais necessárias ao tratamento matemático de uma grande parte da física e de toda a química são hoje completamente conhecidas.
- "The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known."

# A citação completa

- "As leis fundamentais necessárias ao tratamento matemático de uma grande parte da física e de toda a química são hoje completamente conhecidas e a dificuldade está apenas no fato de a aplicação destas leis conduzirem a equações complexas demais para serem resolvidas."

P. Dirac

# De fato

- A hierarquização das ciências é apenas um ranço positivista.
- Tópicos importantíssimos do dia a dia são muito mal conhecidos.
  - Atrito
  - Fratura de materiais
  - Eletrostática
  - Plasmas em gases e sólidos
  - .....por falta de se considerar os fenômenos químicos envolvidos.

# E a propriedade intelectual?

Número do processo matriz: PI0905342-5

Data de protocolo do Certificado de Adição de Invenção: (18.12.09)

Número do Certificado de Adição de Invenção: C10905342-5  
(31.05.10)

Número do processo Internacional: PCT/BR2010/000393 (24.11.10)

Título: PROCESSO DE ELETRIZAÇÃO DE MATERIAIS POR ADSORÇÃO/  
DESSORÇÃO DE ÁGUA, PRODUTOS ELETRIZADOS PELO DITO  
PROCESSO E USO DOS MESMOS

Autores: FERNANDO GALEMBECK, TELMA RIE DOI DUCATI, RUBIA  
FIGUEREDO GOUVEIA e THIAGO AUGUSTO DE LIMA BURGO

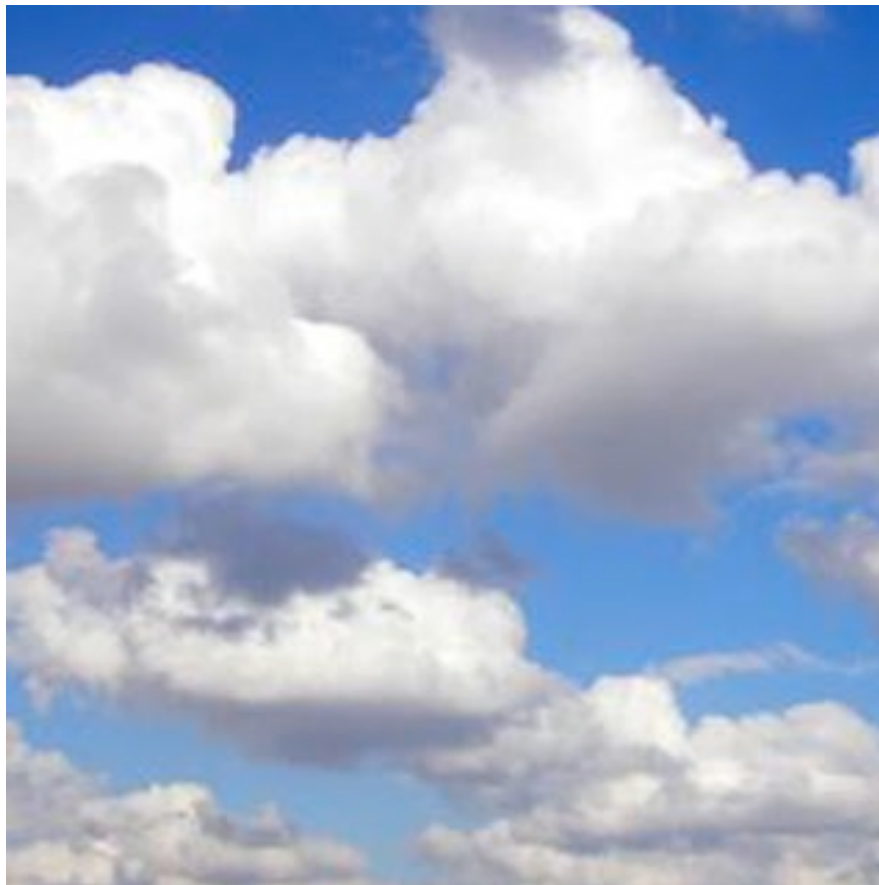


# Pode publicar?

- Em 2010 foram feitas apresentações na RASBQ e Fall Meeting (agosto) da AAS.
  - Grande repercussão na Internet.
- Em 2010, artigo submetido.
  - Publicado em agosto de 2010, logo antes do Fall Meeting.
- Em 2011, novo pedido de patente em redação.

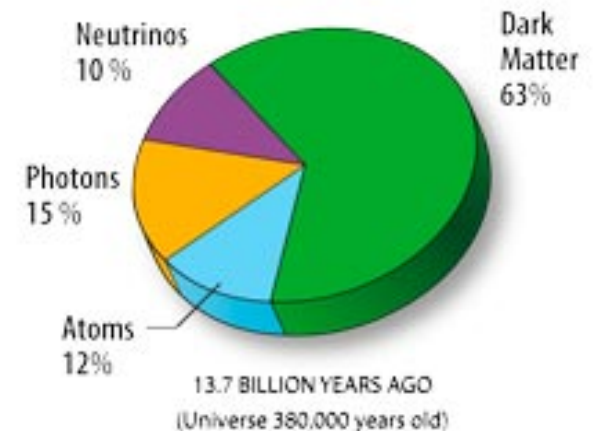
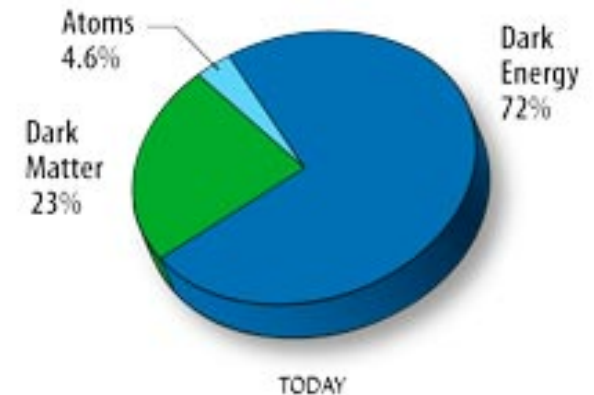
# O que mantém as gotículas próximas?

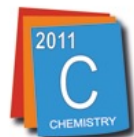
- R.: Não sabemos



# Matéria escura vs. Cargas elétricas

- O conceito de matéria escura é crucial para o modelo do *Big Bang*.
  - gravidade é a interação dominante
- vs.
- Cosmologia de plasma
  - atribuída a Hannes Alfvén, nobelista de Física em 1970
  - admite interações eletromagnéticas.





International Year of  
**CHEMISTRY**  
**2011**

QUÍMICA PARA UM MUNDO MELHOR

**pH do Planeta**



**-1000 V**



# Exercícios

- Procure em qualquer texto de Física ou Eletricidade, a resposta à seguinte pergunta: “que entidades respondem pelo excesso de cargas em um material isolante, eletrizado”? Descreva como fez a busca e o que encontrou.
- Descreva a estrutura química de um metal menos nobre que o hidrogênio, mostrando como essa estrutura afeta a distribuição de cargas no metal.
- Leia sobre a composição e características das nuvens e formule uma hipótese para justificar a sua existência e também para o fato de as nuvens não se dispersarem continuamente.