A secreta vida elétrica da matéria

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

AIQ 2011 ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA
International Year of CHEMISTRY 2011
QUÍMICA PARA UM MUNDO MELHOR

FAPESP
FAPESP Ciclo de Conferências
Ano Internacional da Química
2011 May 12 - Espaço APAS - São Paulo

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
- Singularidadesquímicas
- Propriedades
  - ópticas
    - reflexão, refração, espalhamento, radiação
  - elétricas
    - indução, estática
  - térmicas
    - temperatura de Tammann
    - min. film formation temp (MFFT)
- Área superficial muito grande, muito pequena

*Gerrisremigis*desrespeitandooprincípio de Arquimedes, a bemdapreservaçãodaespécie in ttp://en.wikipedia.org/wiki/Water_strider

Reação de CO_2 e água com NaCl

- Cristais de cloreto de sódio
  - expostos a vapor de água, água + CO_2 e água + HCl apresentam íons OH^- e HCO_3^- na superfície.

$$NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + HCl \quad *$$

$$NaCl + H_2O + CO_2 \rightarrow \quad NaHCO_3 + HCl \quad *$$

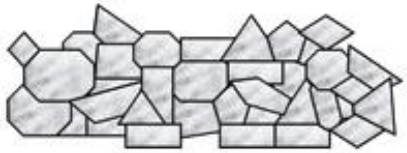
  - recristalizam, por aquecimento a 180^oC ou superior.

- 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 metaise 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
    - Superplasticidadede sólidos nanoparticulados
- Tensões superficiais elevadas emmetais e em sólidos iônicos, baixas em polímeros

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



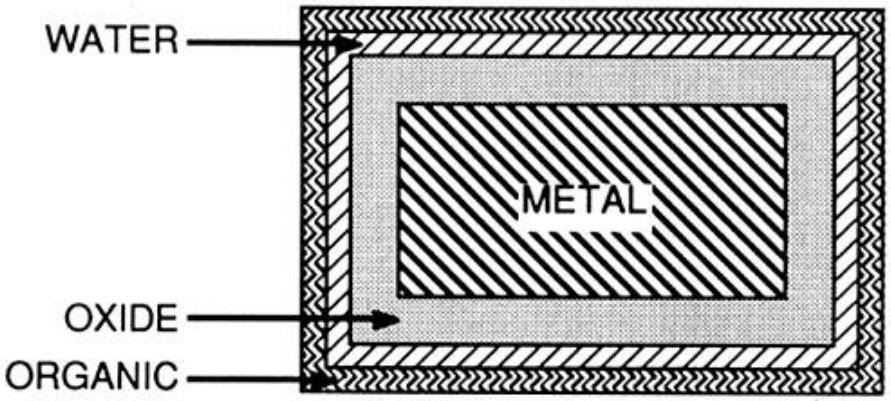
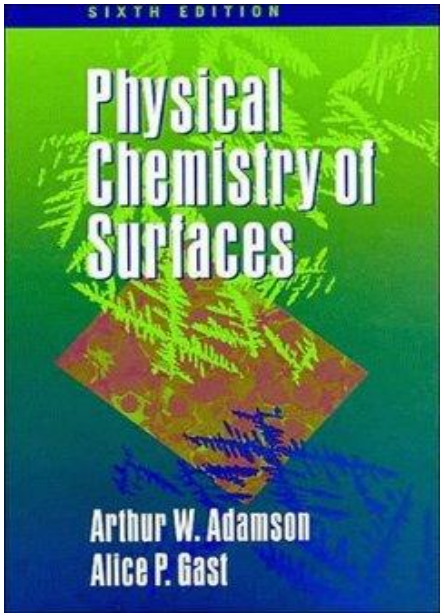


Figure 3.1. Representation of materials of lower surface energy coating materials of higher surface energy, leading to a net reduction of total surface energy ($\gamma_{\text{new surface}} + \gamma_{\text{interface}} < \gamma_{\text{old surface}}$).

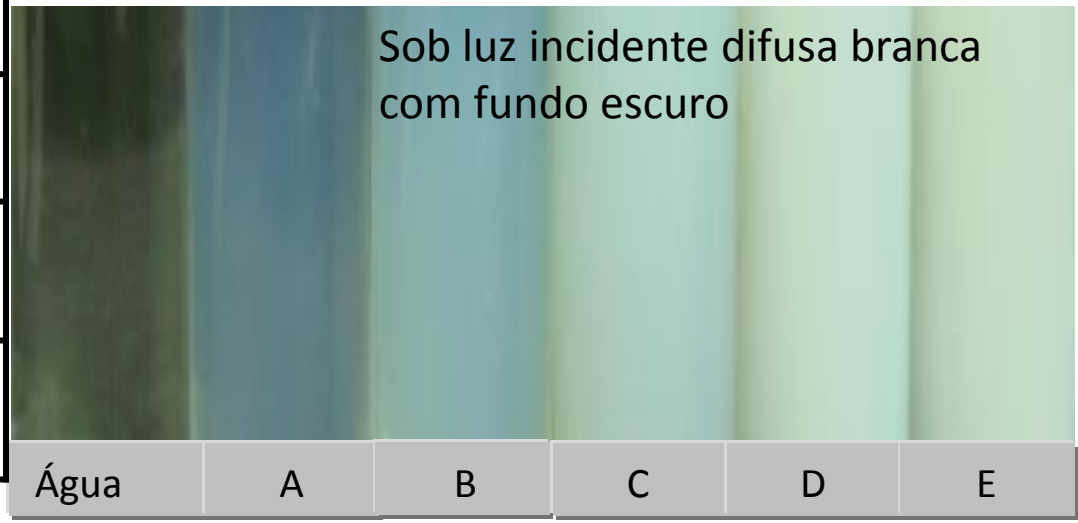


Um exemplo: sílica de Stöber. Preparação das partículas

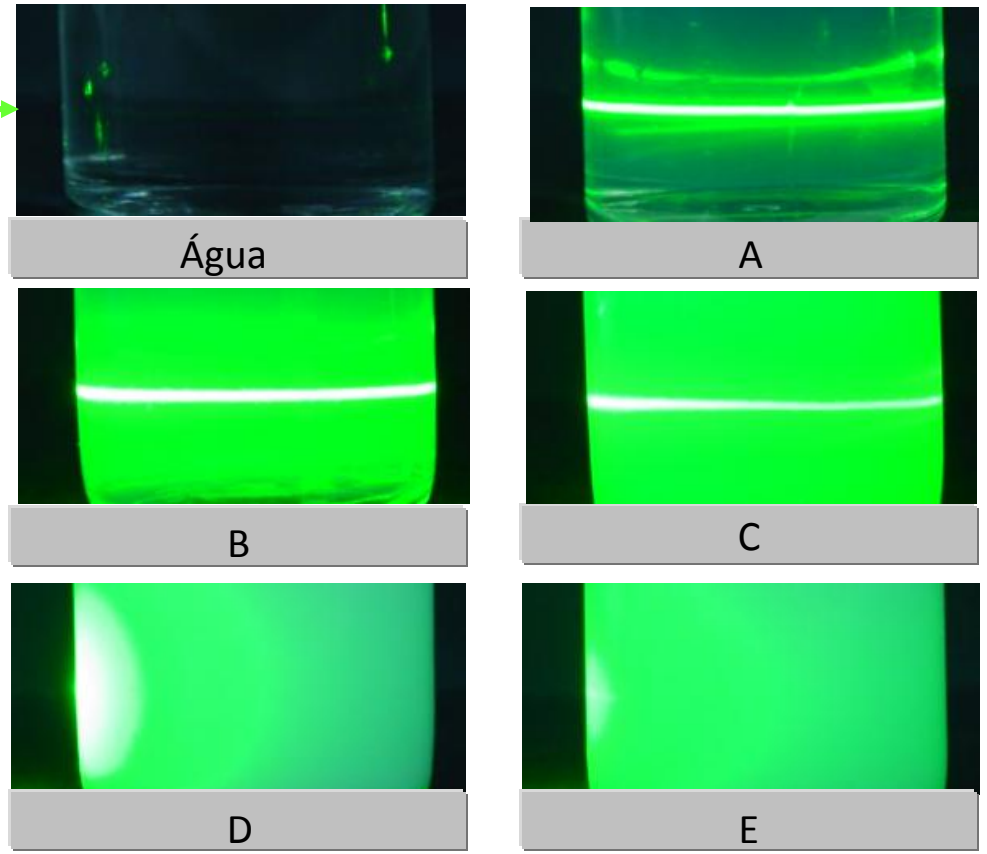
	A	B	C	D	E
amônia sat. (mL) (Synth)	2	2.5	3	3.5	4
TEOS (mL) (Merck)	4	4	4	4	4
etanol (mL) (Merck)	50	50	50	50	50

- sob sonicação contínua: 25 kHz 200 watts por2 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

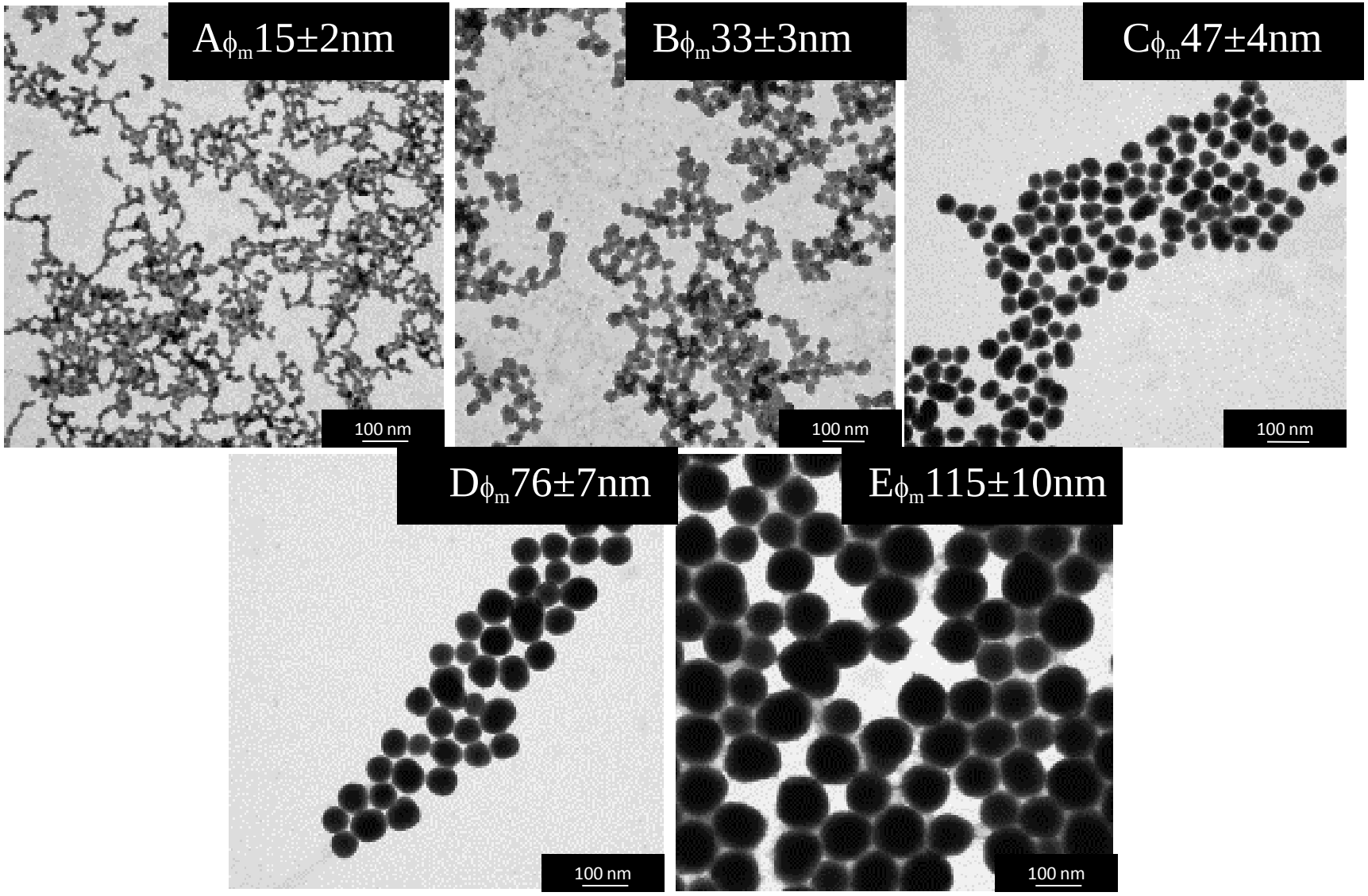


iluminação com laser (5 mW e 532nm)

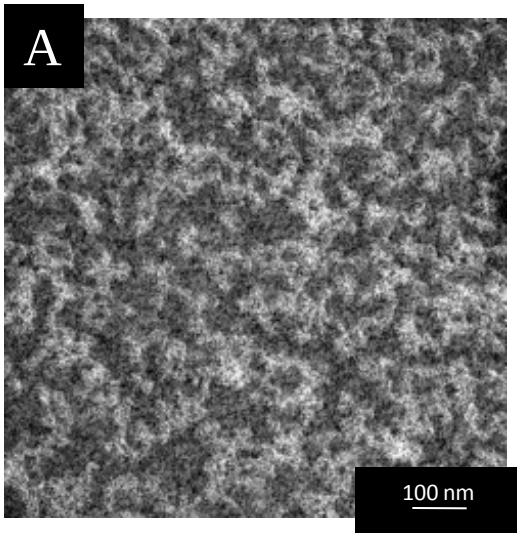


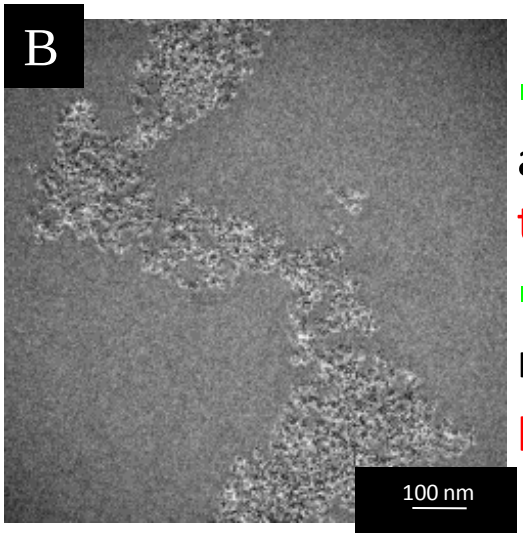
Costa et al., J. Phys. Chem B, 2003

TEM

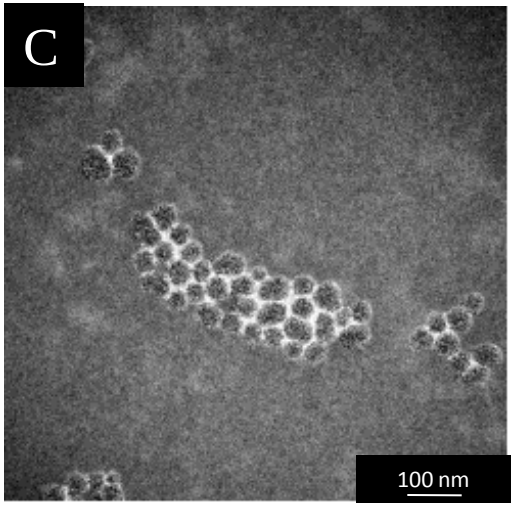

Aϕ_m15±2nm
Bϕ_m33±3nm
Cϕ_m47±4nm
Dϕ_m76±7nm
Eϕ_m115±10nm
100 nm
100 nm
100 nm
100 nm
100 nm

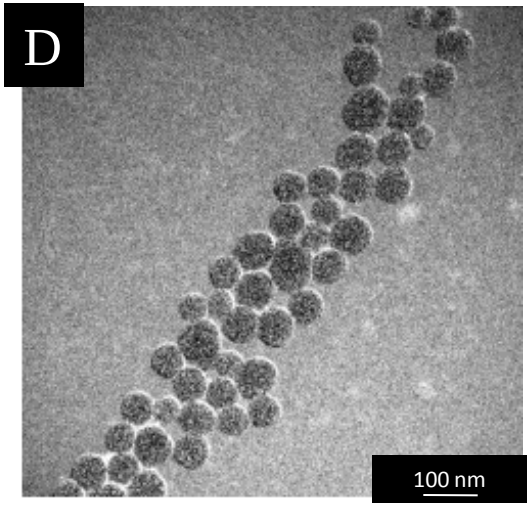
Mapas de carbono (EELS)

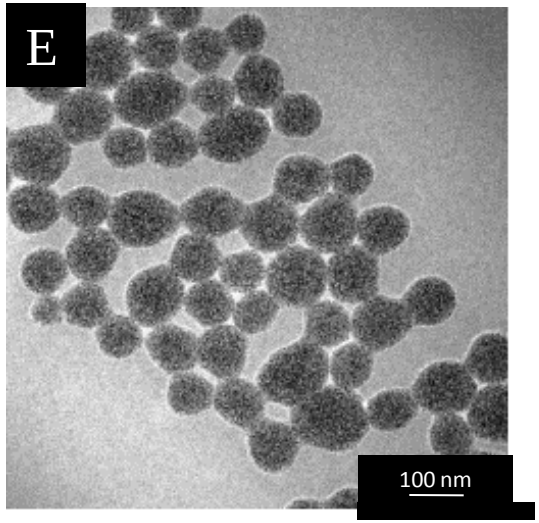




- As partículas menores apresentam carbono distribuído por toda partícula.
- As partículas maiores apresentam mais carbono nas superfícies das partículas.



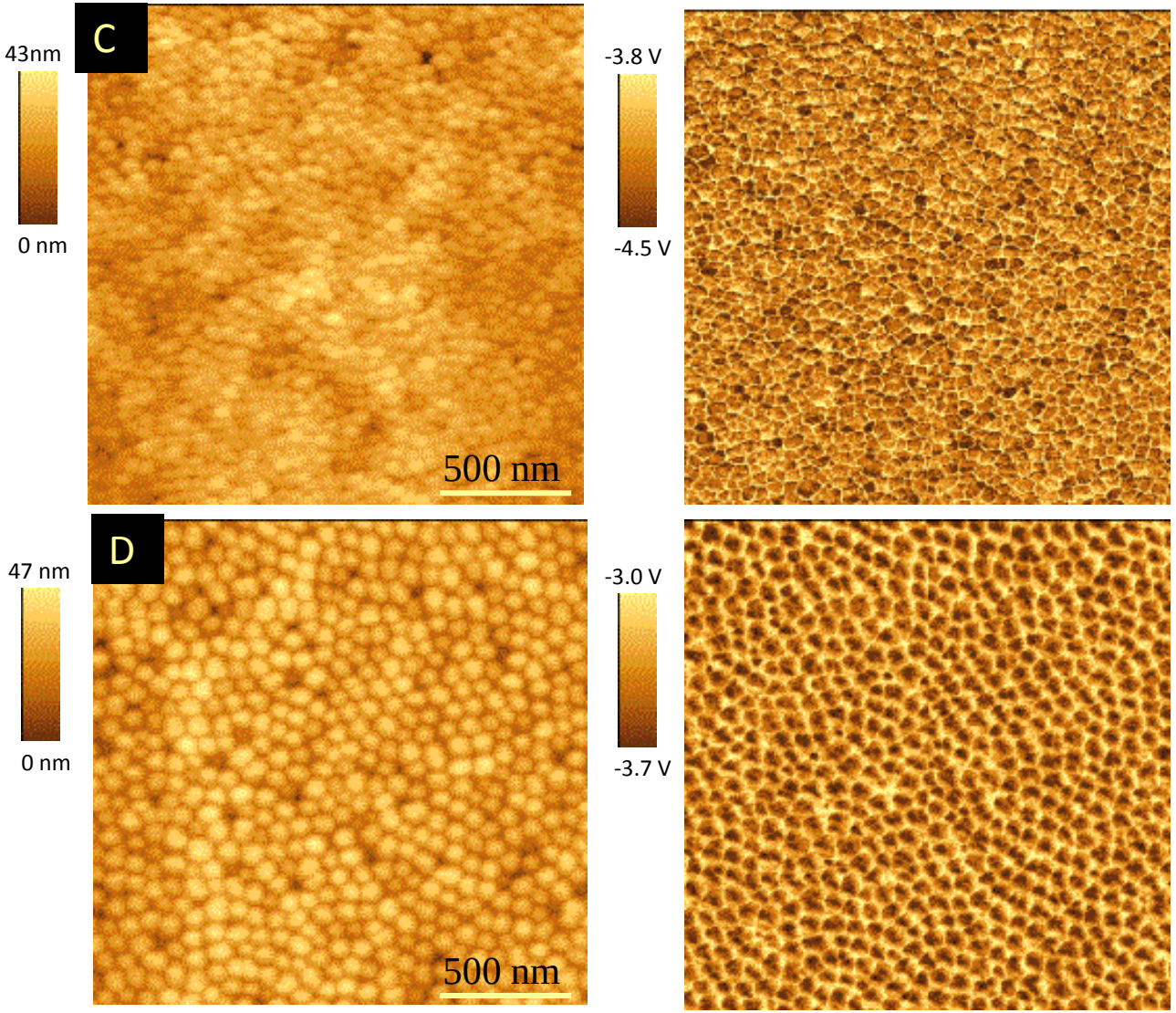




Imagens de potenciais elétricos

AFM (não contato)

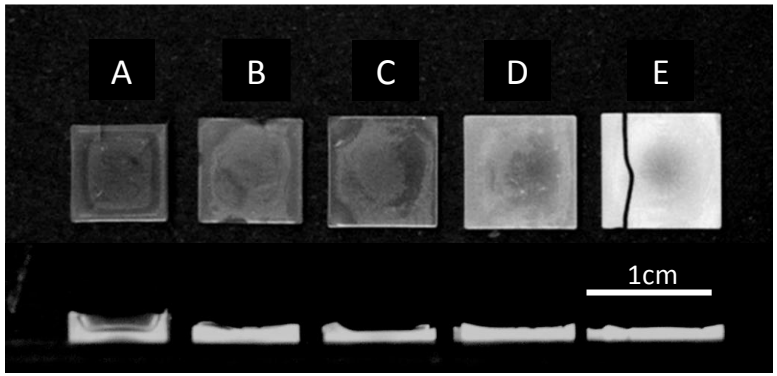
SEPM



Partículas positivas,
partículas negativas

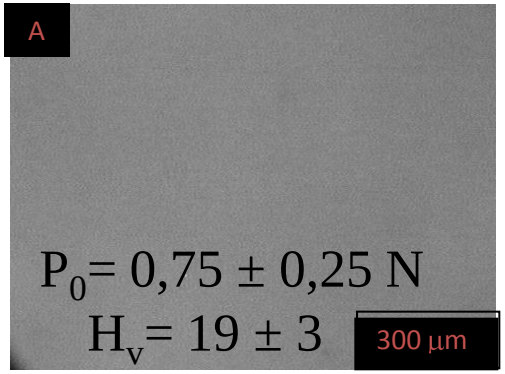
Caroços positivos,
Cascas negativas

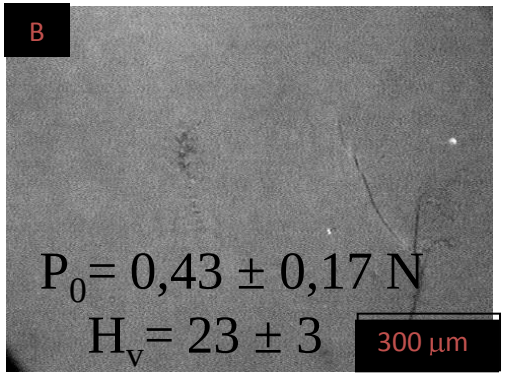
Monolitos de partículas de sílica

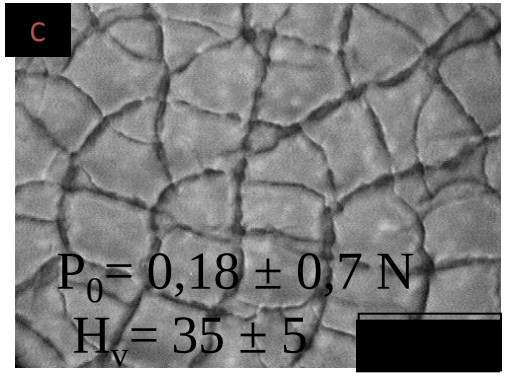


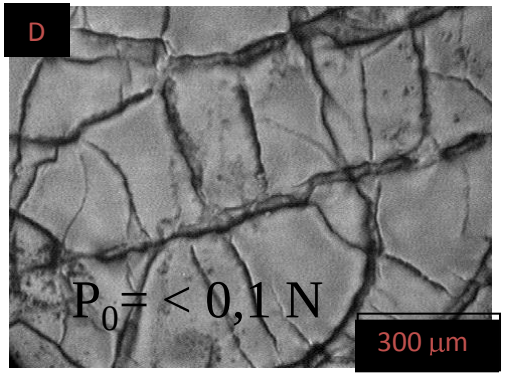
- Monolitos com partículas maiores:
  - menos espessos
  - baixa contração linear
  - mais opacos
  - mais duros e quebradiços

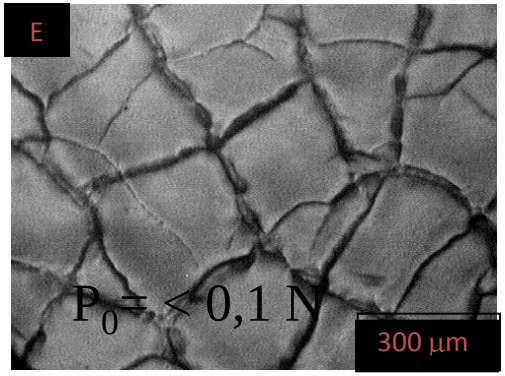
- Monolitos com partículas menores:
  - superfície sem rachaduras
  - mais transparentes
  - elevada contração linear
  - maior tenacidade à fratura











Costa et al. Colloids and Surfaces A, 2007

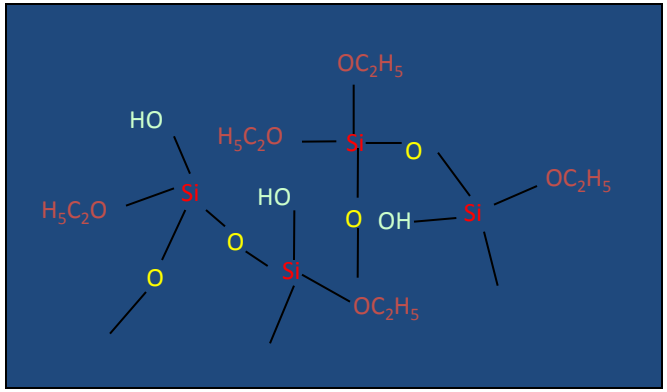
Monômero $Si(O(C_2H_5)_4)$

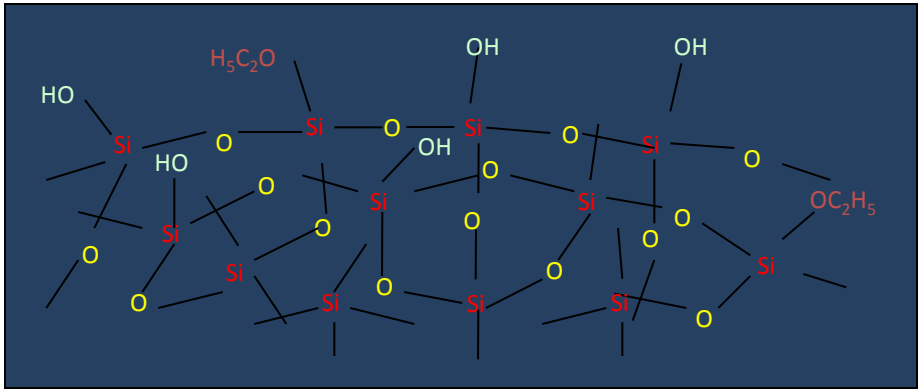
↓

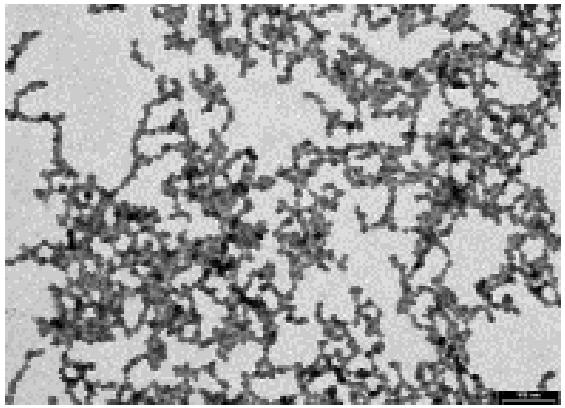
Polímero $Si(OC_2H_5)_X(OH)_Y(OSi)_Z$ $x + y + z = 4$

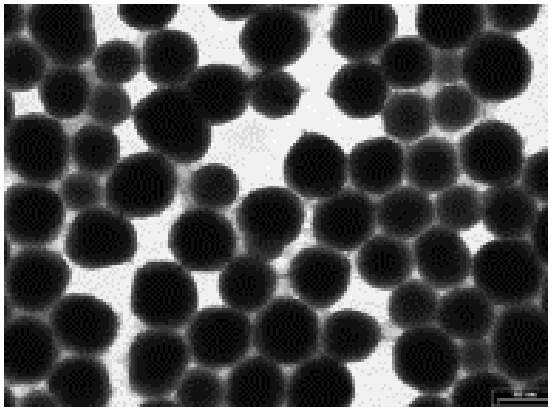
↓

Partícula ——— pH 7-10, na ausência de sal ———→









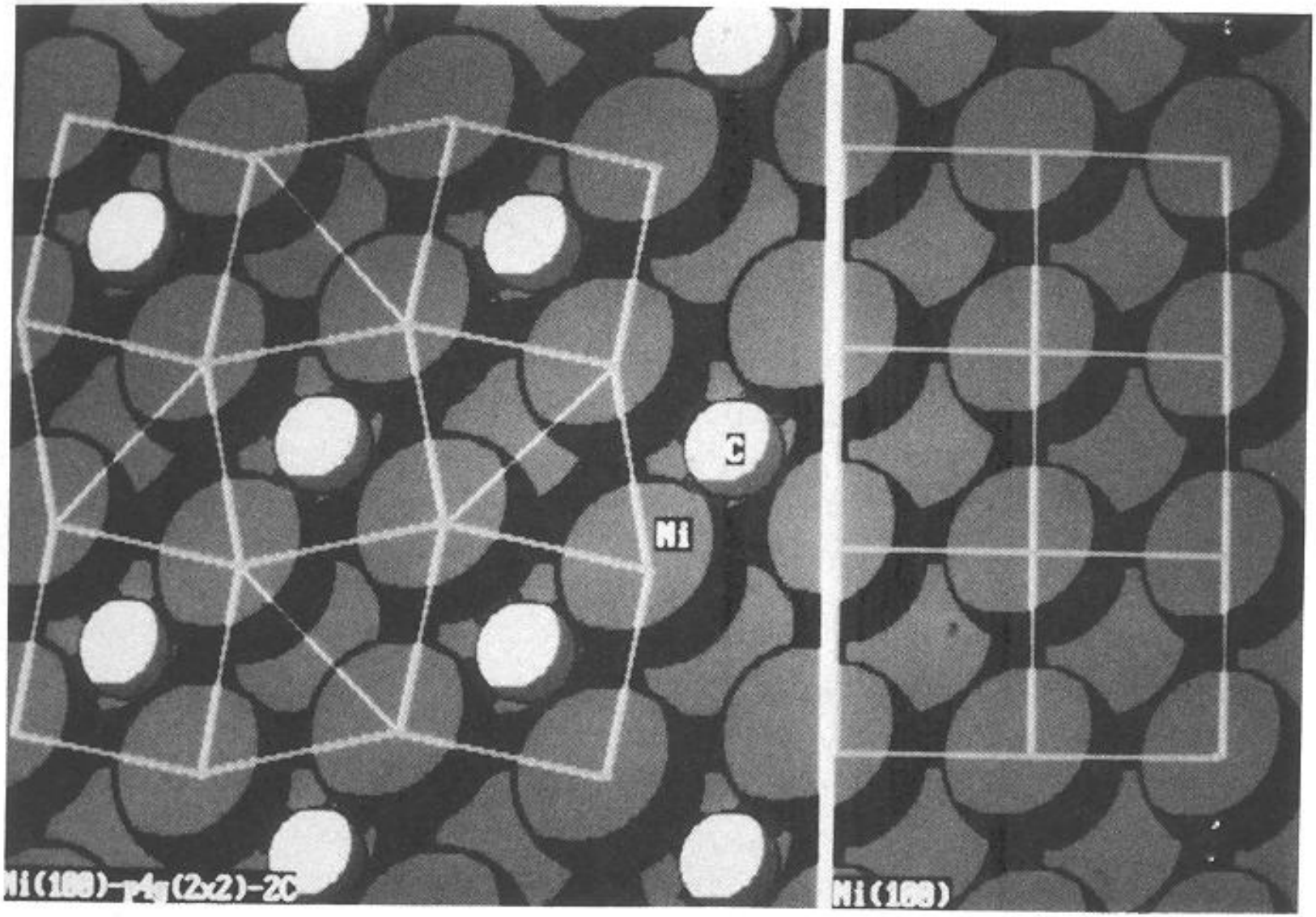


Figure 2.17. Carbon chemisorption induced restructuring of the Ni(100) surface [172, 173].

Reconstrução de Ni(100) induzida por quimisorção de C

G. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Wiley 1994

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

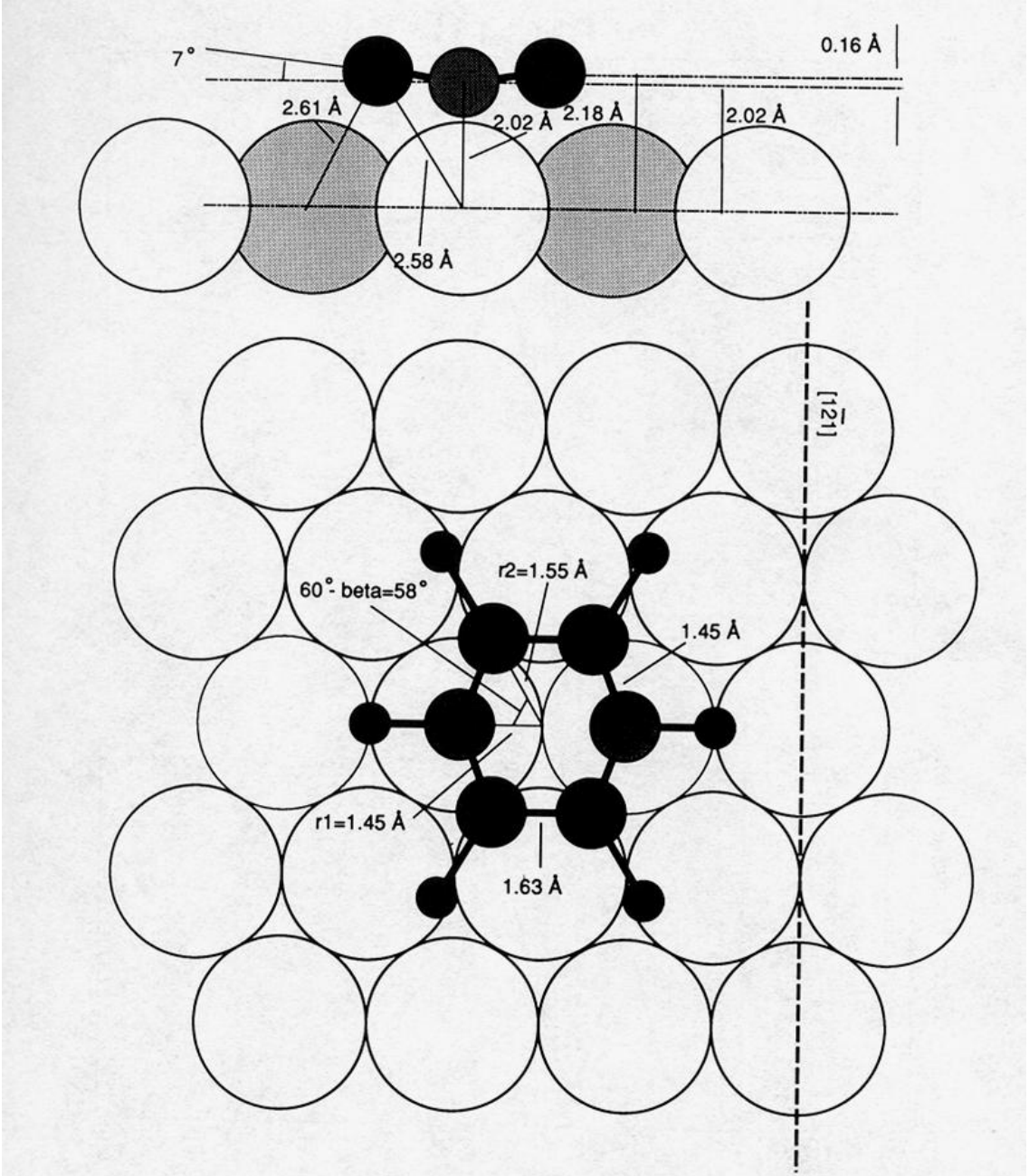


Figure 2.29. The surface structure of benzene in a disordered monolayer on Pt(111). The chemisorbed benzene layer remains disordered in the absence of coadsorbed CO. Note the bending of the benzene molecule into a boat-like surface structure.

MONOcristal não é sinônimo de MONOtonia: espinhos de ouriço do mar são formados por monocristal de $CaCO_3$ crescido sobre camada de polímero ácido formada sobre proteína

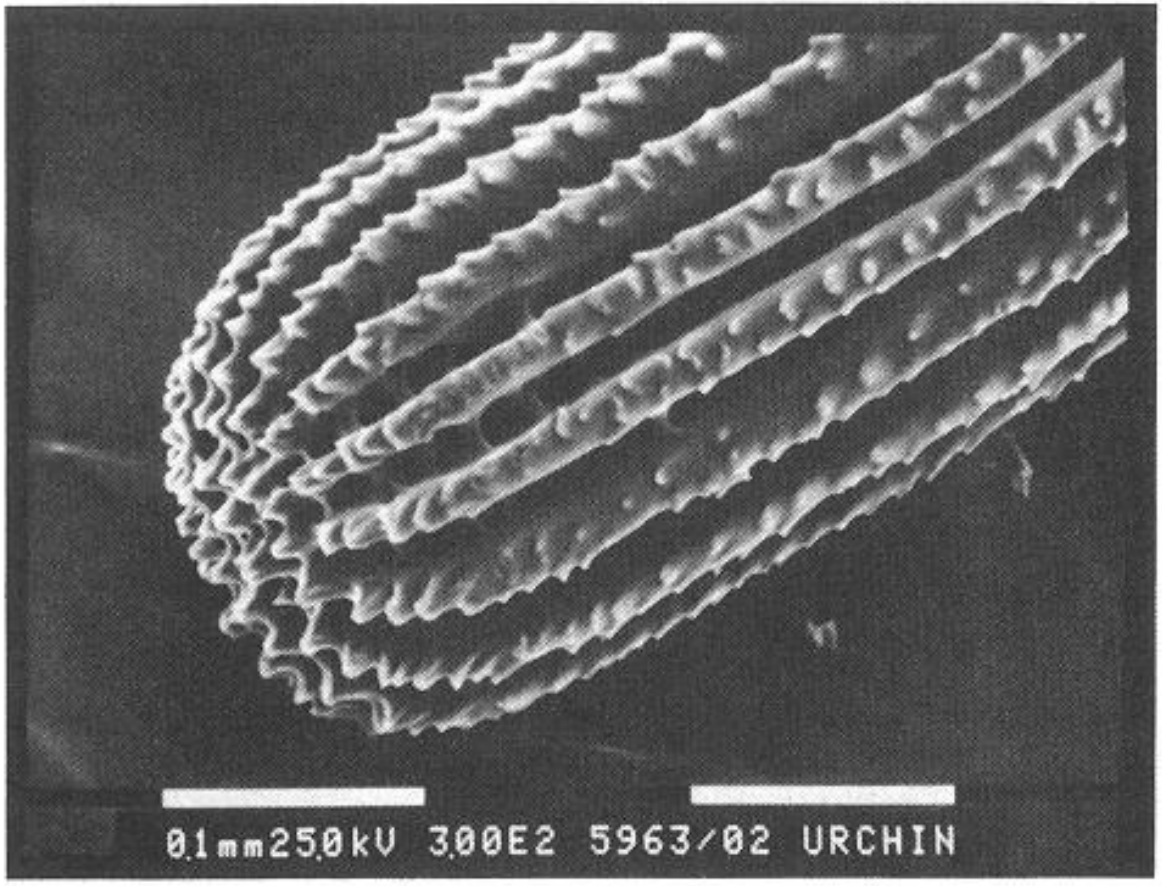
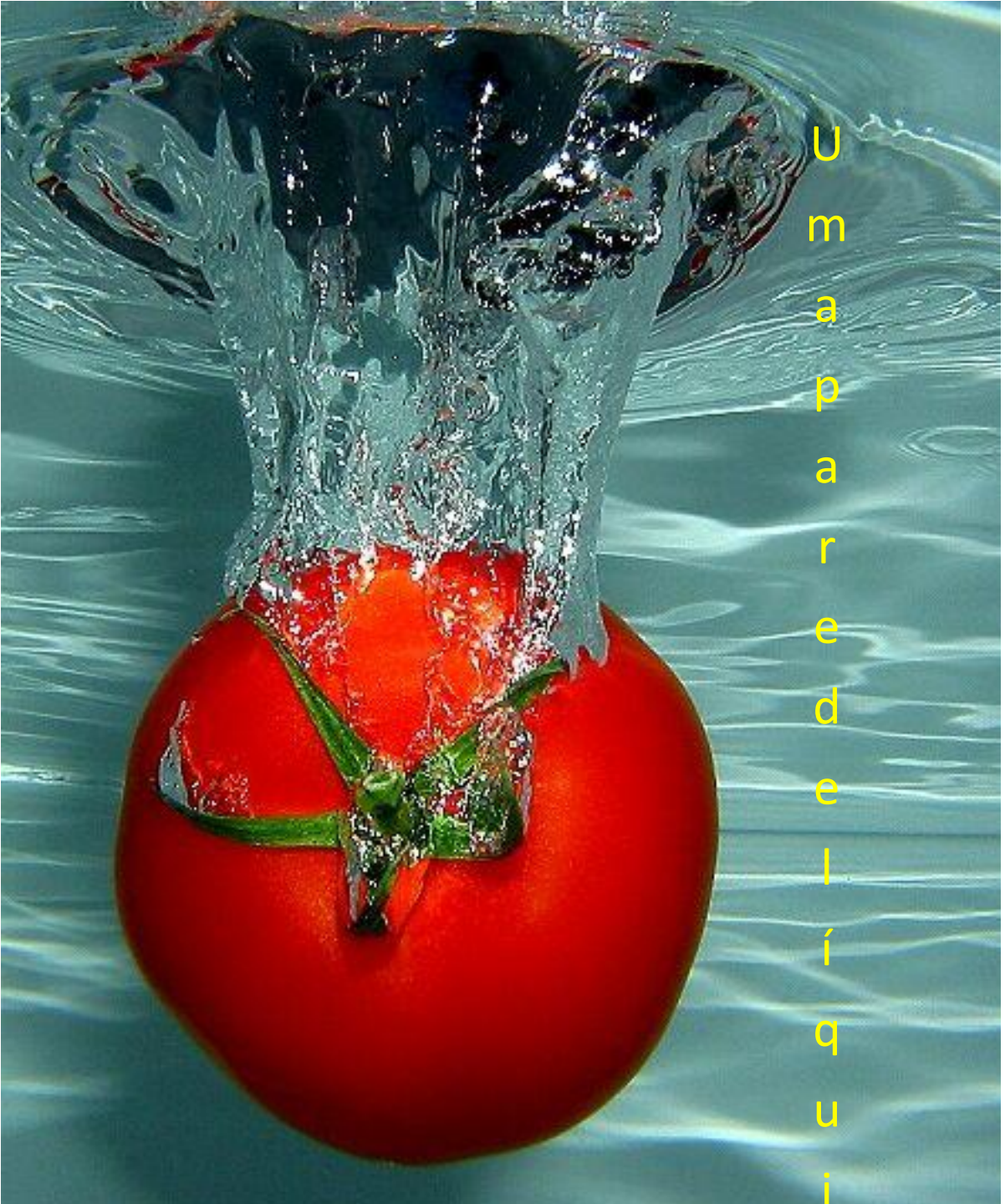


Figure 1.6. Spine of a sea urchin. Schematic diagram of the composite layer structure that makes up the spine of the sea urchin. Crystalline calcium carbonate grows on an acidic macromolecular layer that is bound to protein layers. The spine is a single crystal of $CaCO_3$ with its $00\bar{1}$ axis parallel to the growth axis. (Courtesy of S. Weiner, L. Addadi, and A. Berman, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.)



Interfaces de vida curta e de vida longa.

Interface ar-água é negativa

Adsorção preferencial de íons OH^-

(Bolhas de ar em águamigram para o eletrodo positivo).

De onde vem e como se forma a eletricidade atmosférica?

- O problema: cargaselétricas 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.

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.

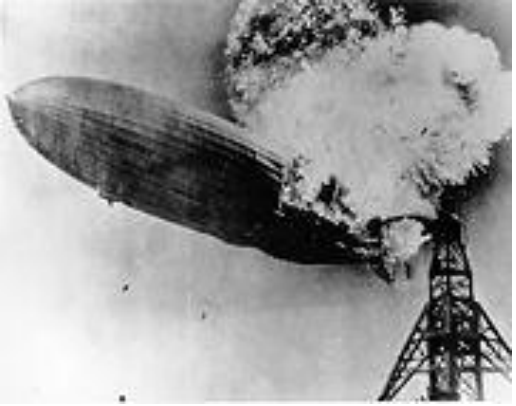
Science, 316, 1572-1573 (2007).

Princípio da Eletroneutralidade?

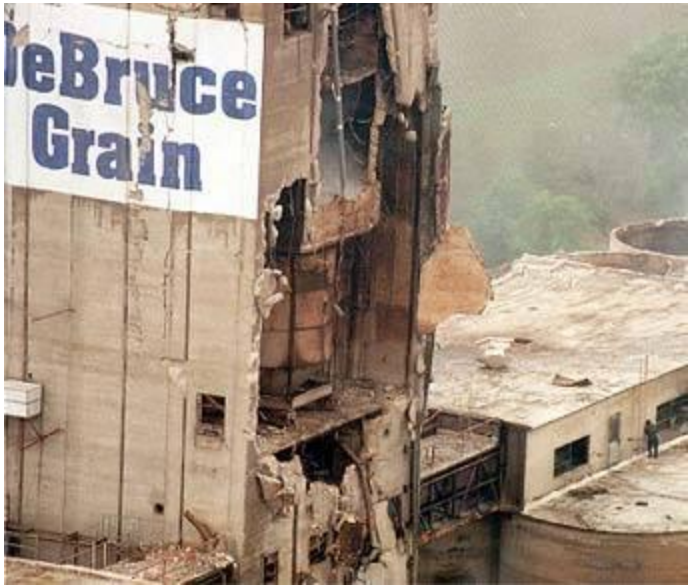
"One of the basic assumptions of chemical thermodynamics is that bulk matter is electrically neutral; ***abandoning that assumption allows us*** *to contemplate, for example, the free energy of transferring a single ion from one phase to another."*

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

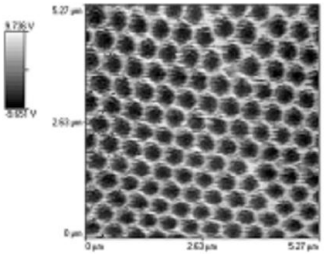
- Mecanismos diferentes
  - Transferência de elétrons no contacto entre metais e semi-condutores
  - Transferência de íons no contacto entre fases que contêm íons móveis
  - *Isolantes?*

Visão atual: eletrificação por contacto

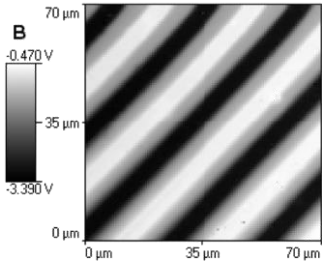
- Mecanismos diferentes
  - Transferência de elétrons no contacto entre metais e semi-condutores
  - Transferência de íons no contacto entre fases que contêm íons móveis
  - *Uma proposta recente:*partição assimétrica de íons hidróxido entre camadas de água adsorvidas no contacto entre materiais não 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

Resultadosanteriores

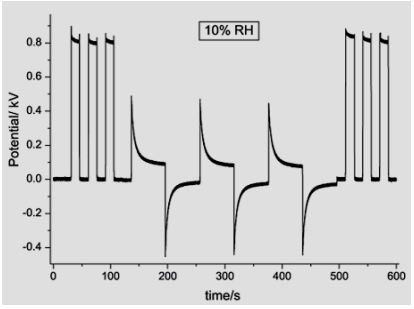
- Complexa e inesperada distribuição de cargas em todos os materiais examinados por microscopias de varredura de sonda (EFM, KFM/SEPM):
  - –A. Galembeck, C.A.R. Costa et al., Polymer, 42, 4845, 2001; F. Galembeck C.A.R. Costa, A. Galembeck, M.C.V.M.Silva, An. Acad. Bras. Cienc., 2001, **73**, 495



- Em látex, excesso local de cargas causado por excessos locais de (K^+, $Na^+$and $R\text{-}SO_4^-$), evidencedby KFM and EELS-TEM
  - –A.H. Cardoso et al., Langmuir 14 (1998) 3187 and 15 (1999) 4447

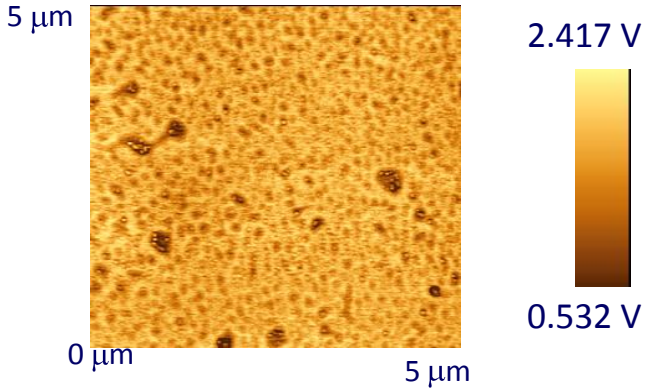


- Nanopadrões elétricos em sílica, derivados da água adsorvida.
  - –R.F.Gouveia,C.A.R. Costa, F. Galembeck, *J. Phys. Chem B*, 2005, **109**, 4631 and*J. Phys. Chem. C* **2008***, 112,* 17193.
- Papel e celulose adquirem e dissipam cargas durante a troca de água com a atmosfera.
  - –L.C.Soares,S. Bertazzo, T.A.L. Burgo, V. Baldim, F. Galembeck, *J. Braz. Chem. Soc*., 2008, **19**, 277.

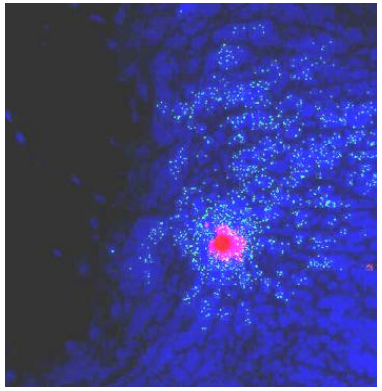


Ferramentas microscópicas e nanoquímicas

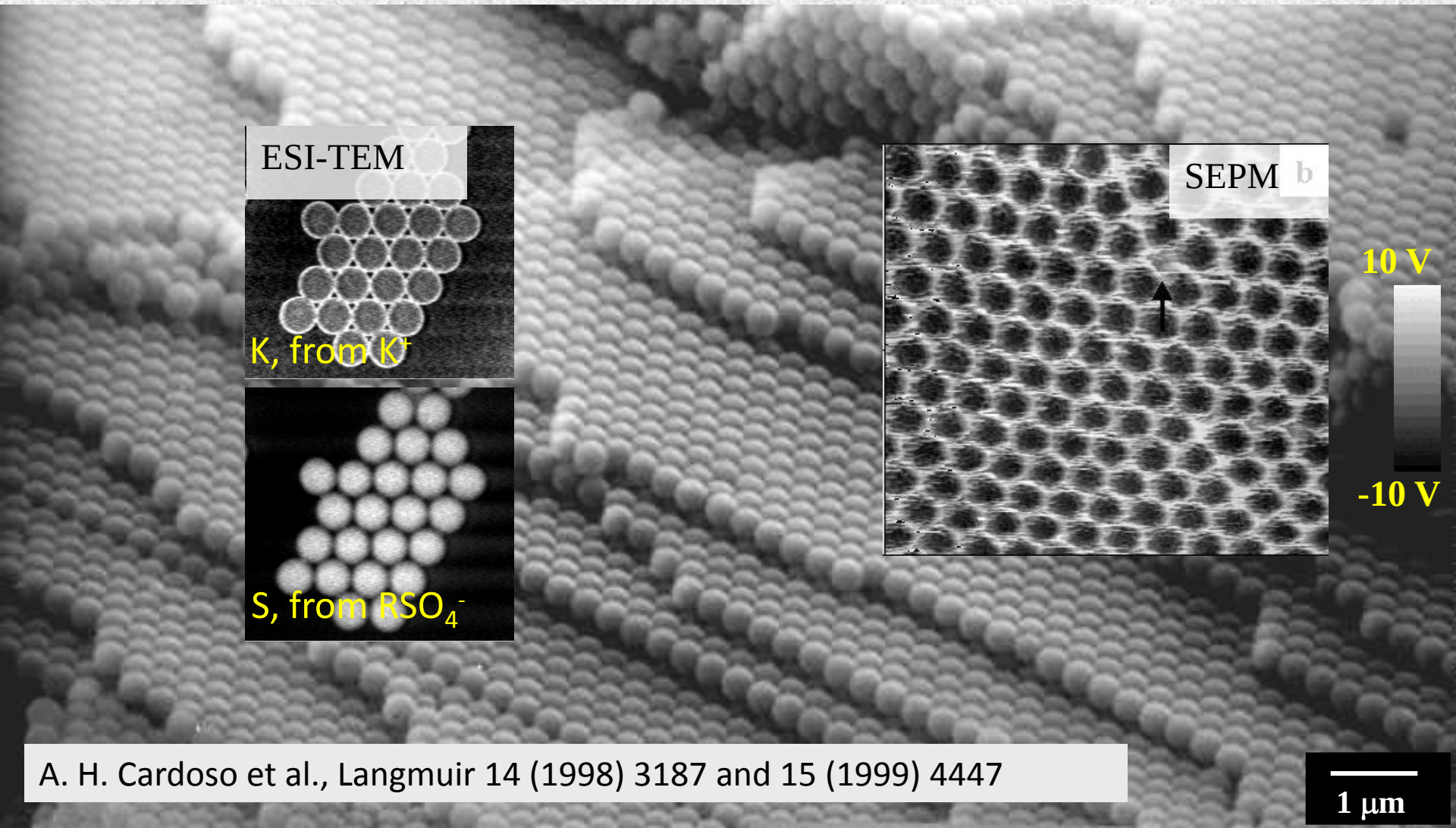
- KFM/SEPM
  - baseada no método de Kelvin de medição de potenciais elétricos, sem contacto.
  - mapeamento elétrico + imagem topográfica



- ESI-TEM
  - espectros EELS de áreas selecionadas.
  - mapas elementares
  - alta sensibilidade a elementos leves(**S**, **C**, **O**)
  - "singleatomtechnique"

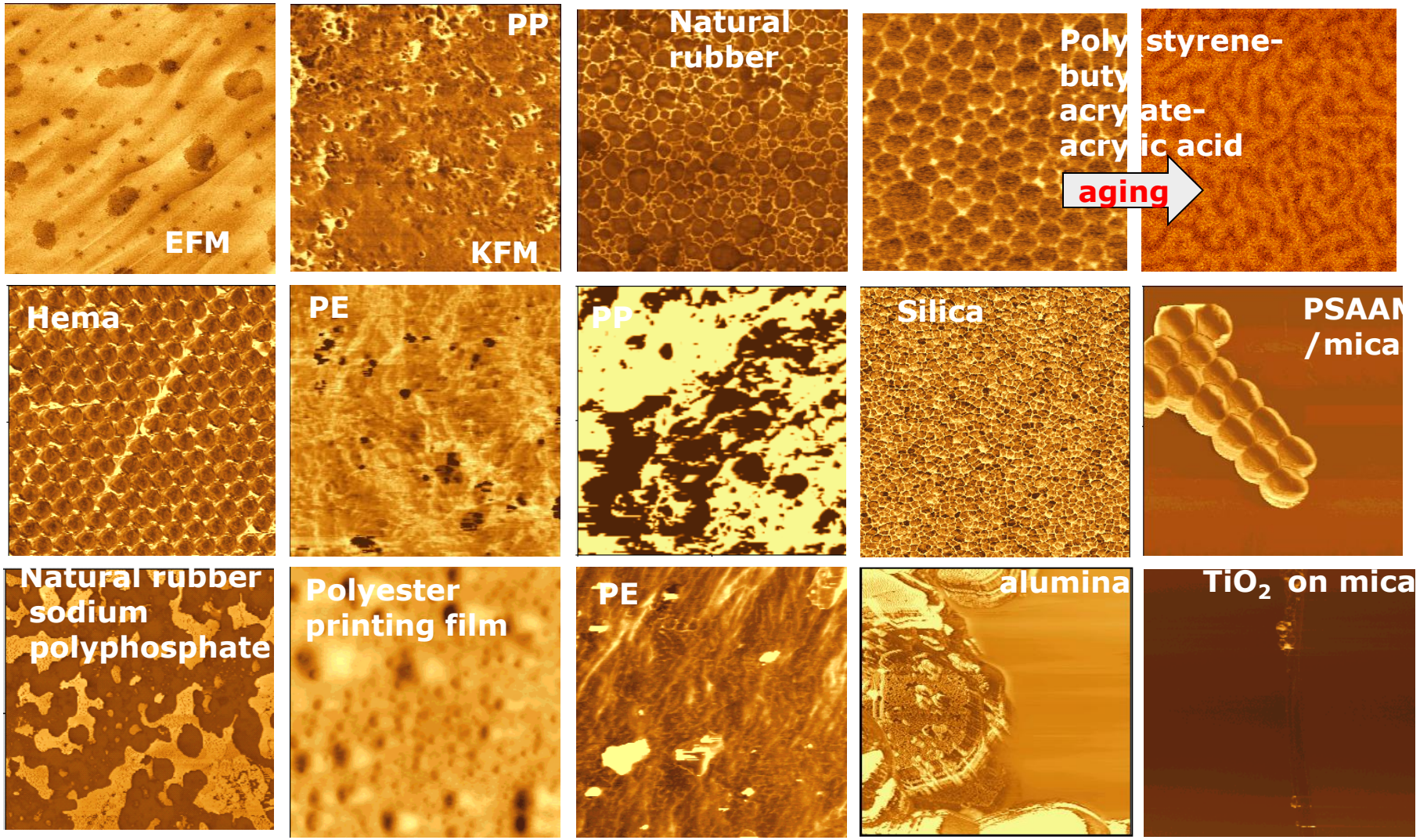


Macrocristais de PS-HEMA não são arranjos de partículas neutras: rede positiva com caroços.

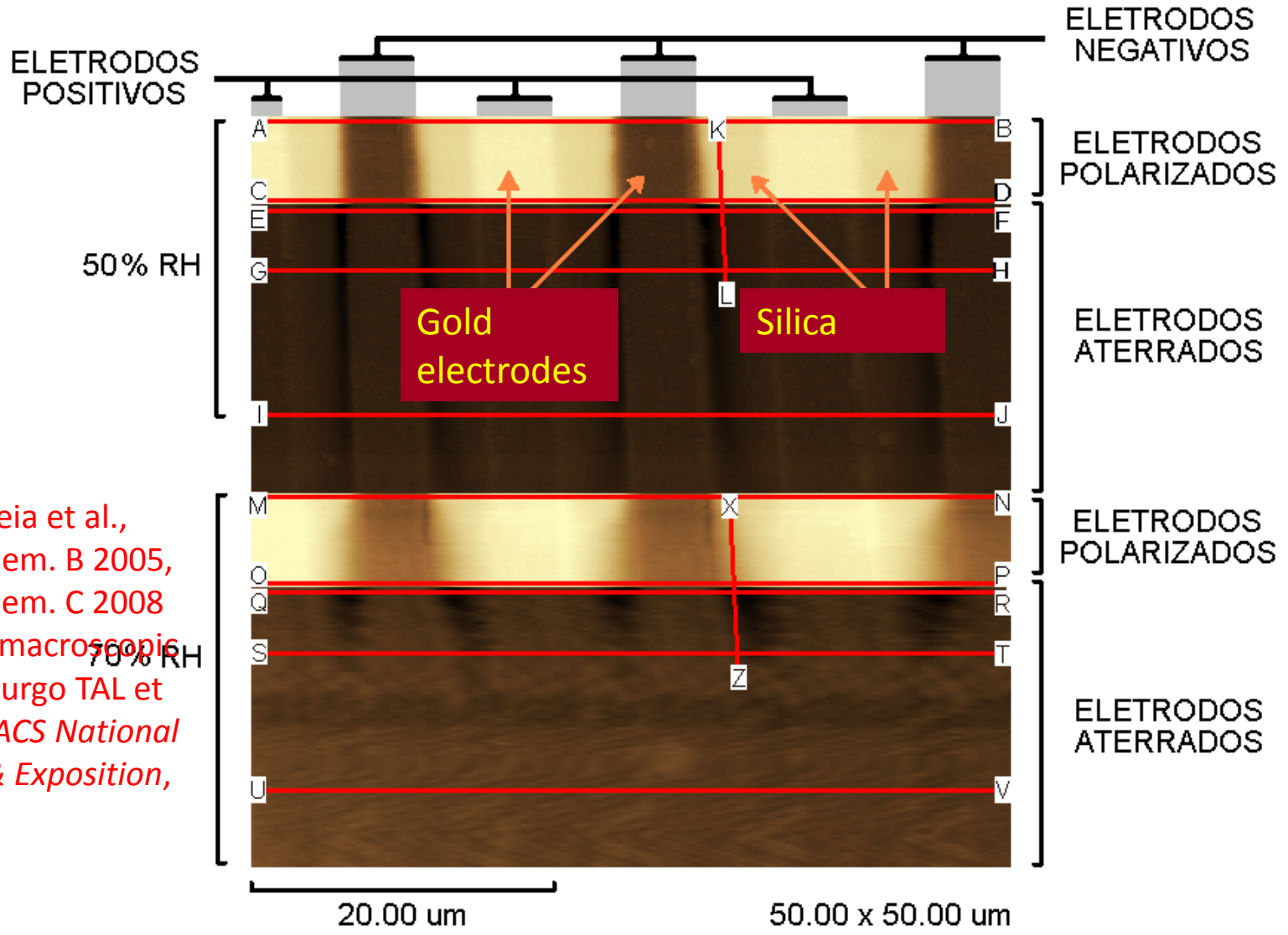


A. H. Cardoso et al., Langmuir 14 (1998) 3187 and 15 (1999) 4447

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)



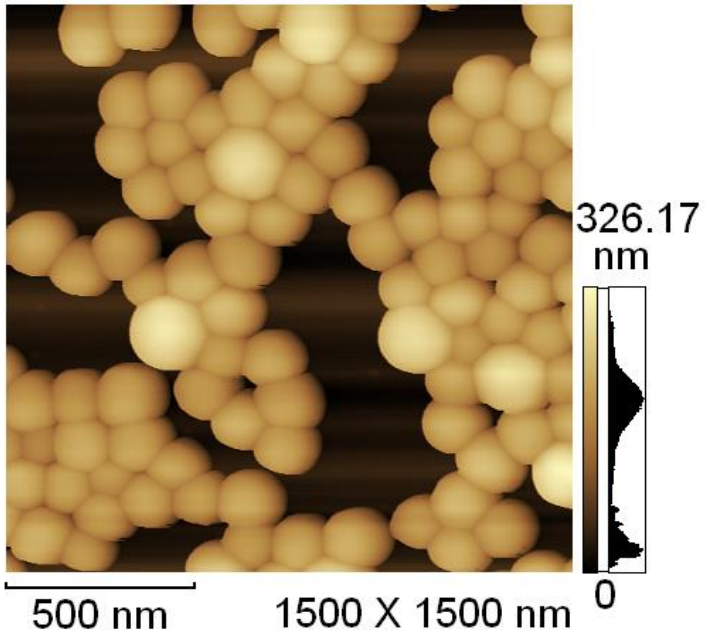
Efeito da umidade em imagens de potencialelétrico



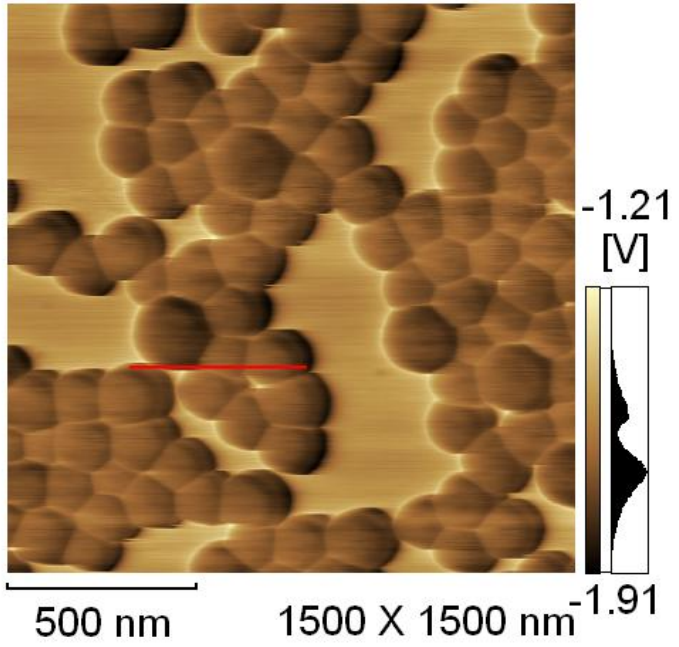
R. F. Gouveia et al., J. Phys. Chem. B 2005, J. Phys. Chem. C 2008 Verificadomacroscopicamente: Burgo TAL et al., *241st ACS National Meeting & Exposition*, 2011.

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

AFM 30% RH



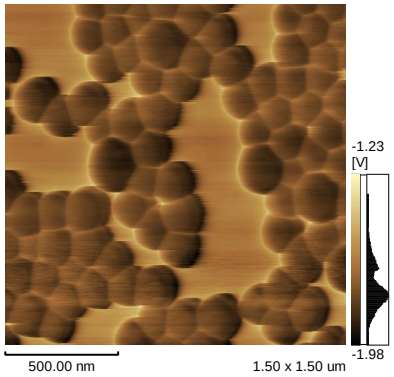
Micrografia Kelvin 30% RH

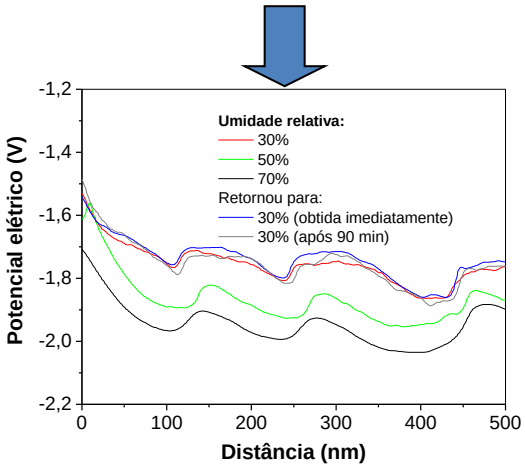


Gouveia, R. F.; Galembeck, F.*J. Am. Chem. Soc.* 131(32), 2009, 11381

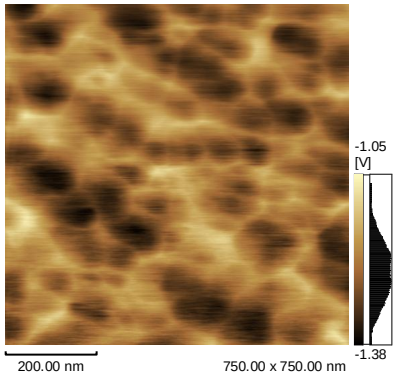
Partículas de sílica e fosfato de alumínio, SDS sobre mica adquirem carga quando adsorvem vapor de água

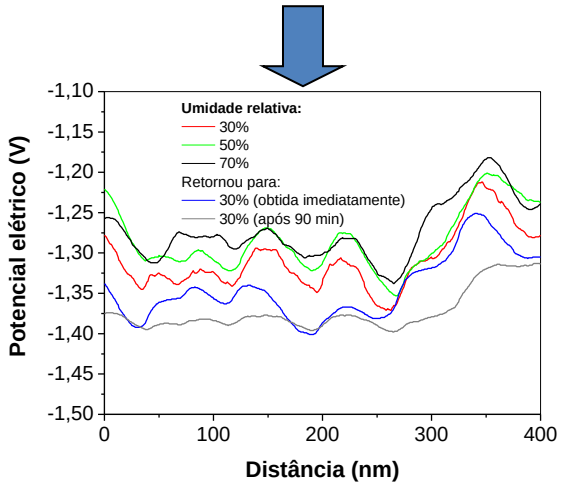
Sílica



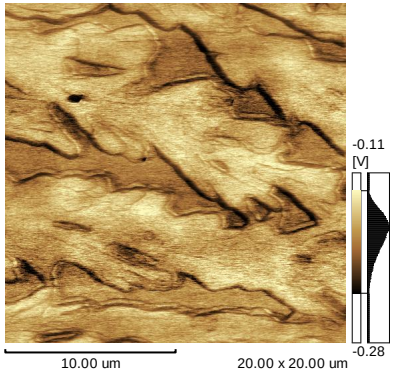


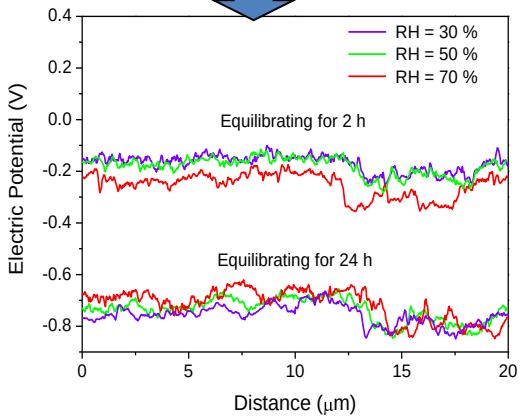
Fosfato de alumínio





SDS





J.S. Bernardes, C.A. Rezende, F. Galembeck, *Electrostatic Patterns on Surfactant Coatings Change with Ambient Humidity,* Journal of Physical Chemistry C 2010 114 (44), 19016-19023

Um novo modelo

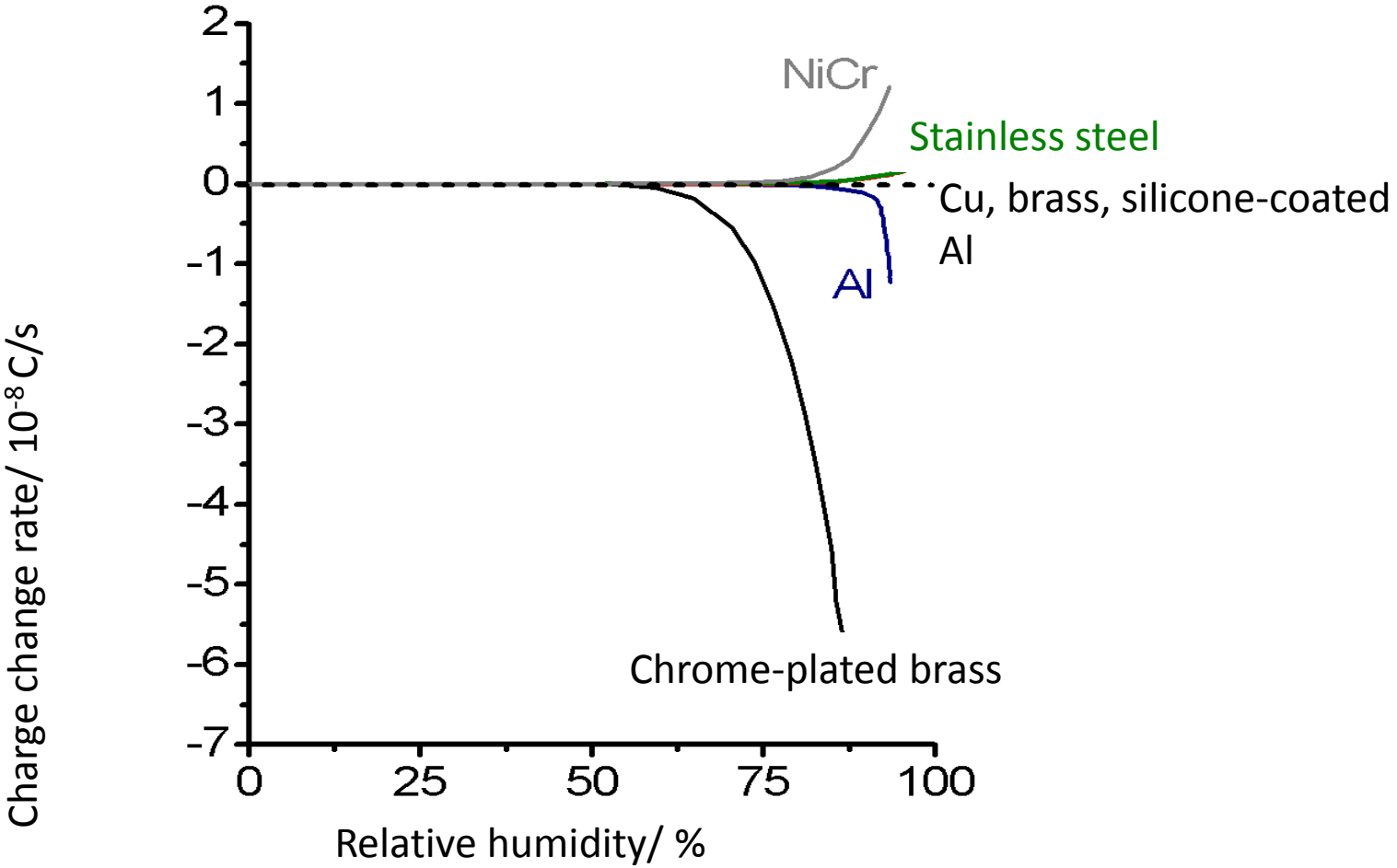
- Íons da água adsorvida conferem carga às superfícies.
  - …e ao interior de sólidos em que são absorvidas,
  - …mesmo em sólidos hidrofóbicos.
- Partição de íons é determinada por interações químicas específicas e pelos potenciais locais.
  - $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\,(\ln x) + zFV$
  - excesso de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

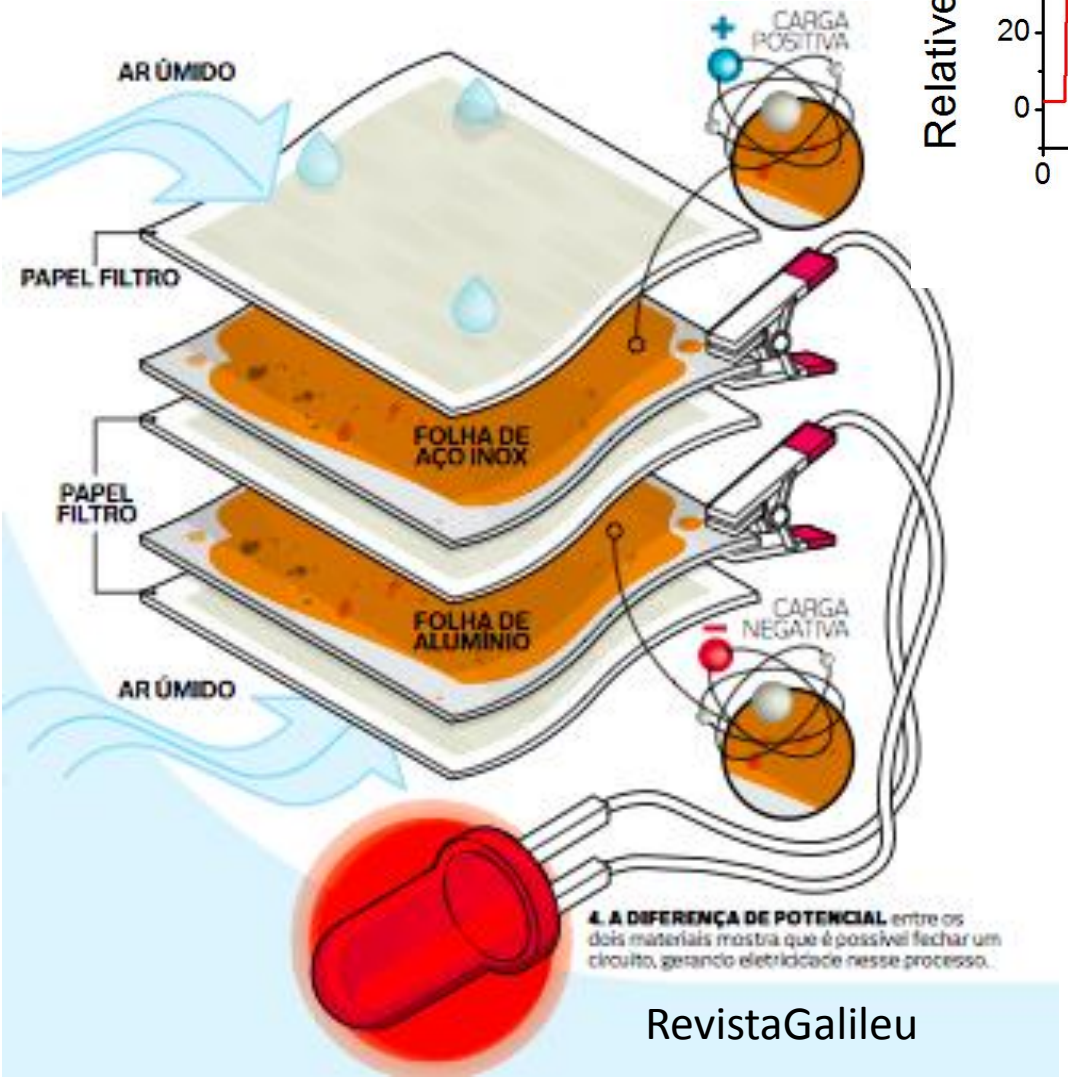
- Carga de amostras macroscópicas é medida usando-se “xícaras de Faraday”.
- Problema: experimentos de controle com xícaras vazias mostraram o acúmulo de cargas, em umidade elevada.
- Hipótese: metais em ambientes blindados também adquirem excesso de carga elétrica, sob umidade elevada.



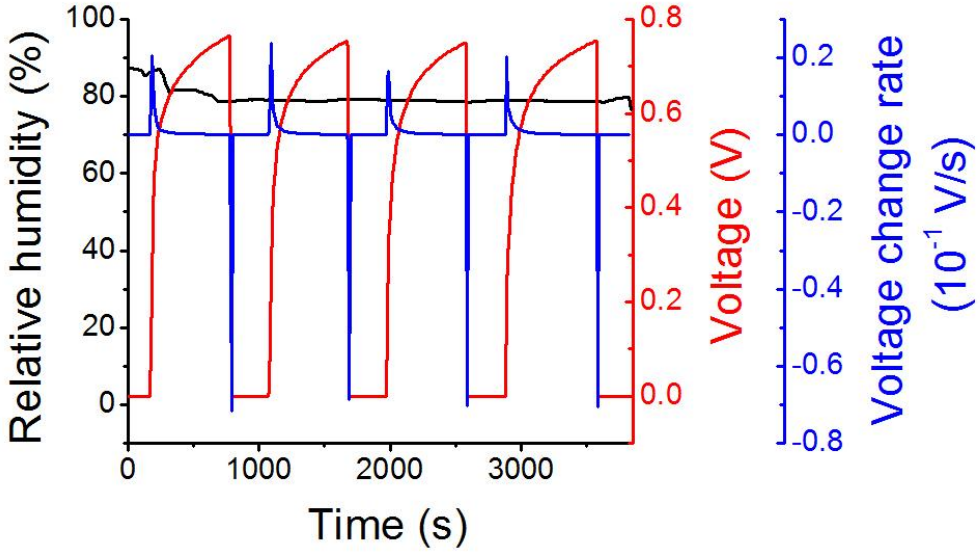
"Charge Partitioning at Gas-Solid Interfaces: Humidity Causes Electricity Buildup on Metals"

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

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



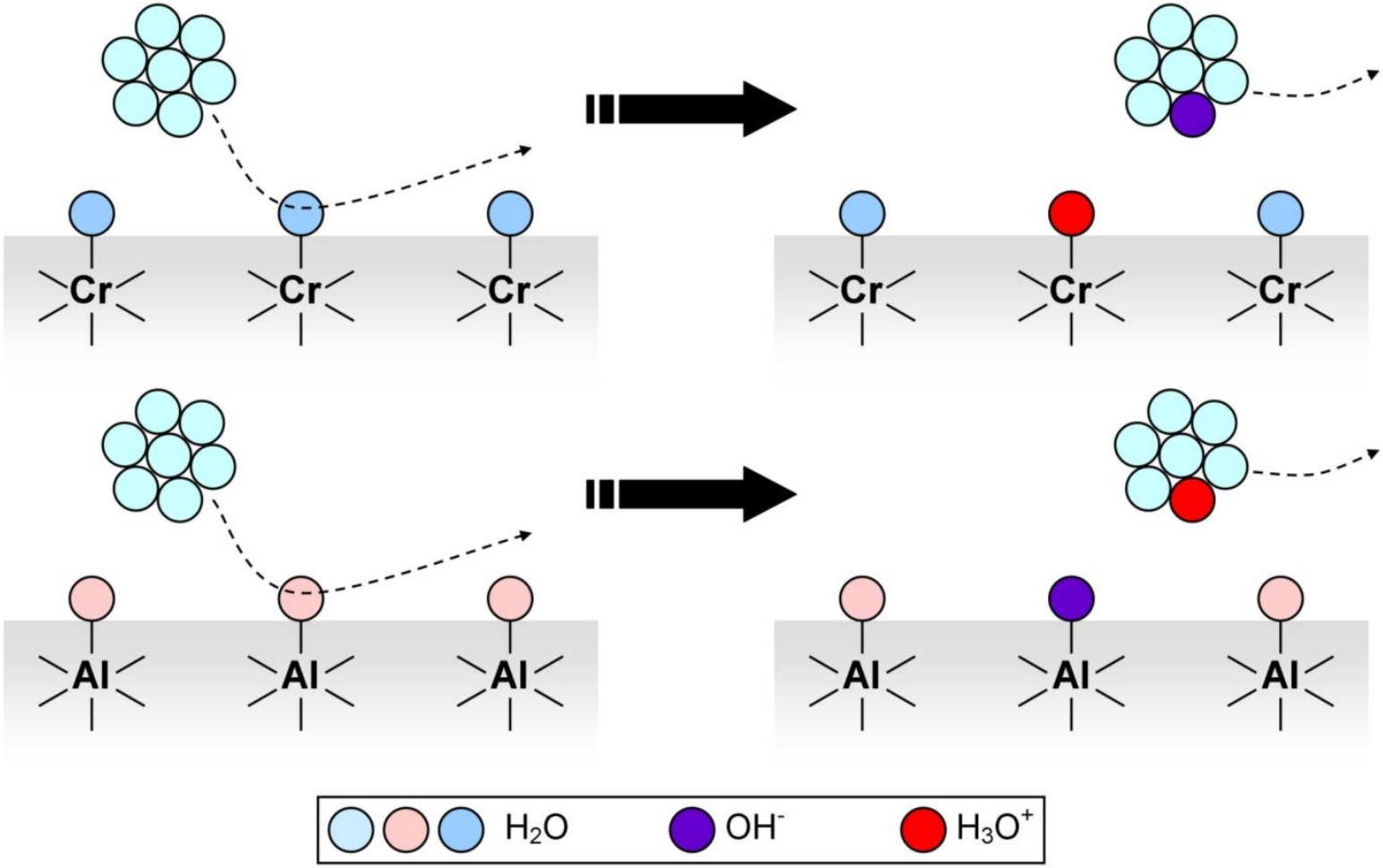
RevistaGalileu



"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, condensaçãoe evaporação são acompanhadaspelapartição de íons.
- Devido a interaçõesespecíficas.
- Istoocorremesmonaausência de camposelétricosexternos.
- Soma-se aoefeito de camposexternosou de injeçãoouextração de cargasporeletrodos.

Conclusão

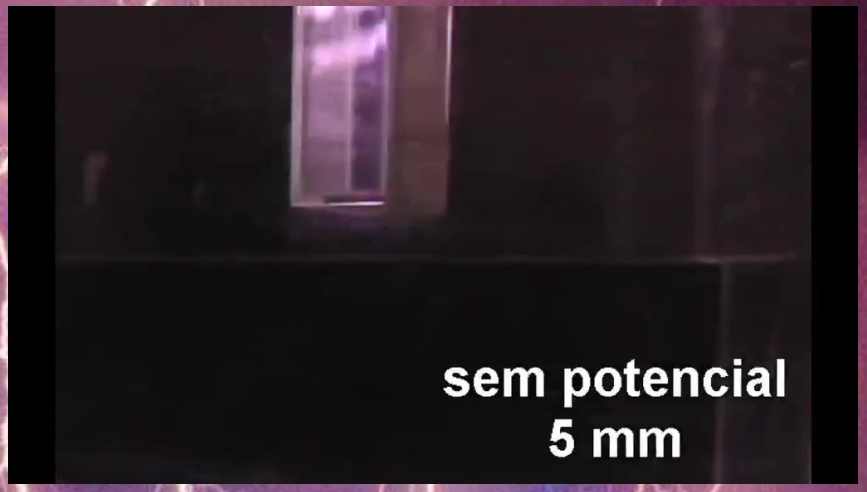
- A atmosferaé um reservatório de cargas.
- A transferência de cargasémediadaporíons: OH^- and H^+.
- Duplacamadaelétricana interface sólido-gás.

Uma nova esurpreendentepropriedade de interfaces,

nanoestruturascomplexaseriquíssimasnassuaspropriedades.

Perspectivas

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



Játemos boas teoriaspara a Químicaeparaosmateriais?

- "O FimdaCiência", um livro dos anos 90.
- A ciênciareducionistaproduziualgunssucessosmasdeixo umuitosproblemaspor resolver (Wolfram).
- Conhecemos leis fundamentaismasnãoconseguimosusá-lasparafazerprevisões: "oefeitoborboleta" (Lorenz).

Falsas hierarquias

- O quealgunsafirmam:
- As leis fundamentaisnecessáriasaotratamentomatemático de umagrande parte dafísicae de toda a químicasãohojecompletamenteconhecidas.
- "The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known."

Acitaçãocompleta

- "As leis fundamentaisnecessáriasaotratamentomatemático de umagrande parte dafísicae de toda a químicasãohojecompletamenteconhecidase a dificuldadeestáapenas no fato de a aplicaçãodestas leis conduzirem a equaçõescomplexasdemaisparaseremresolvidas."

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 processomatriz: 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 processoInternacional: 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 quemantémas gotículaspróximas?

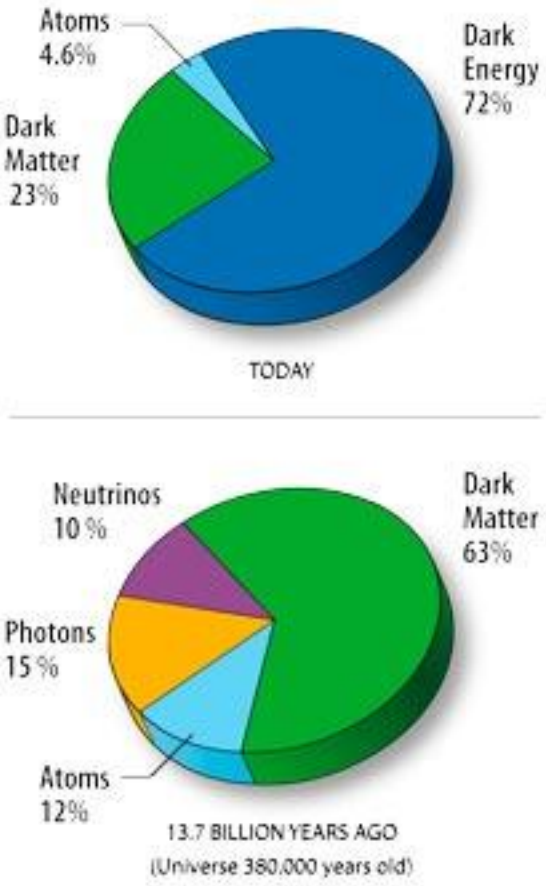
- R.: Nãosabemos

Matériaescura vs. Cargaselétricas

- O conceito de matériaescuraé crucial paraomodelo do *Big Bang.*
  - gravidadeé a interaçãodominante

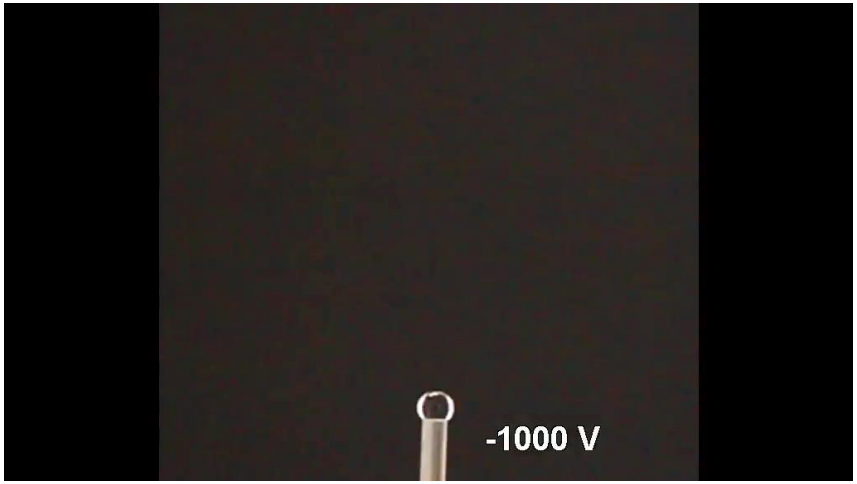
vs.

- Cosmologia de plasma
  - atribuída a HannesAlfvén, nobelista de Físicaem 1970
  - admiteinteraçõeseletromagnéticas
    .



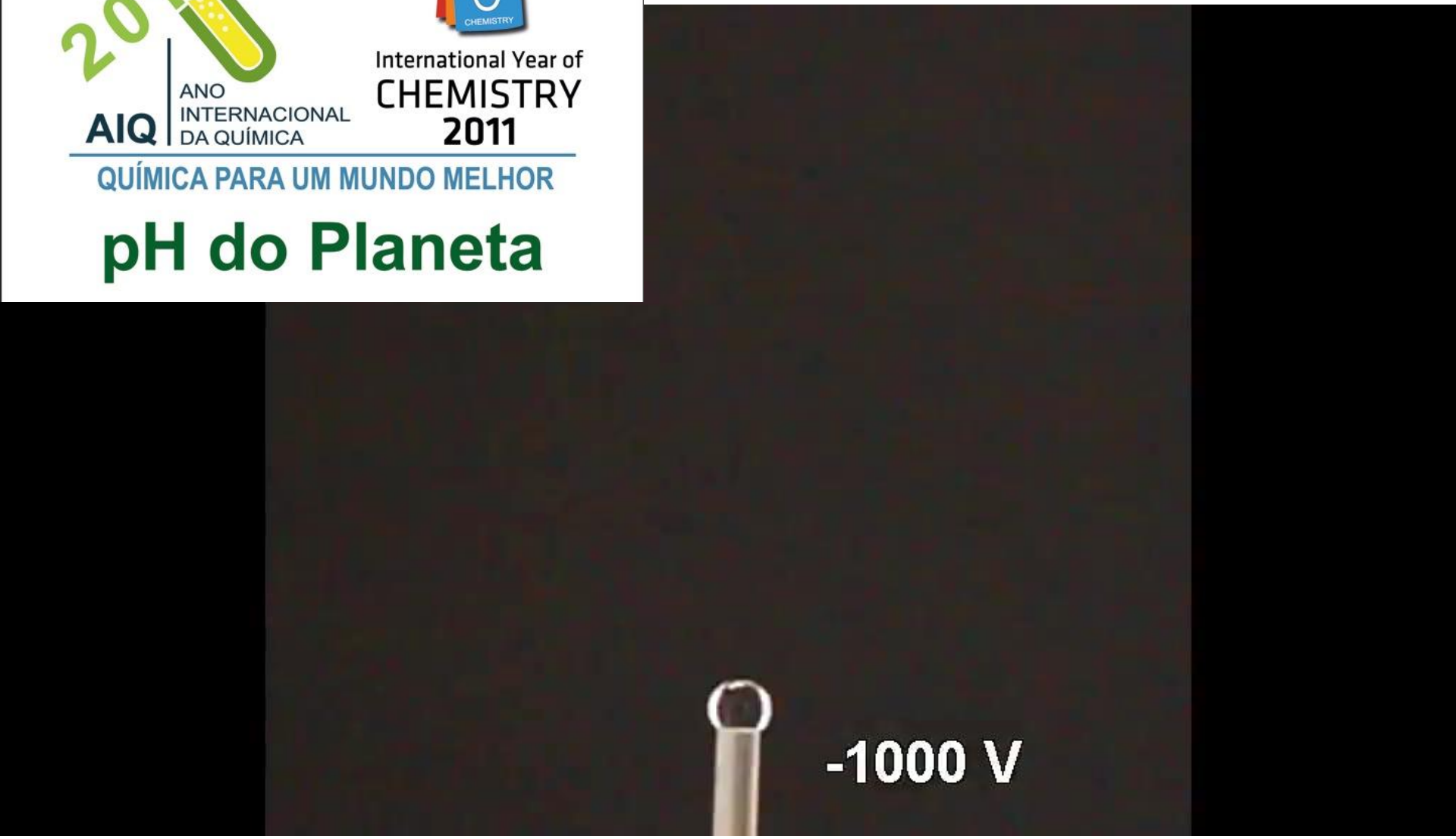
Agradecimentos

- A todososestudantesepós-docs quecontribuíram (citadosnasreferências).
- AosprogramasPronexeInstitutos do Milênio (MCT).
- Aoprograma dos InstitutosNacionais de CiênciaeTecnologia (MCT-Fapesp).
- Capes, CNPqeFapesp, pelasbolsas.
- Empresas: Bunge eOrbys.



AIQ ANO INTERNACIONAL DA QUÍMICA

International Year of CHEMISTRY 2011

QUÍMICA PARA UM MUNDO MELHOR

pH do Planeta