

Propriedades elétricas

- Tópico importante mas complexo
- Temas correlatos: eletrólitos (Físico-Química de Matéria Condensada), polieletrólitos (Físico-Química de Macromoléculas), interfaces e duplas camadas elétricas (Eletroquímica)
- Partículas coloidais têm múltiplas cargas, como os polieletrólitos, estando imersas em soluções eletrolíticas e sendo rodeadas por uma interface carregada, como os eletrodos.
- A Física básica de que dependemos aqui é a Eletrostática, aplicada a sistemas formados por muitas partículas carregadas.

The problem: electroneutrality and charges in dielectrics

- Polymers, glasses and other insulators are usually considered as electroneutral, at a supramolecular scale...
- ...but they become **electrostatically charged** under various conditions.
- **Which** are the species bearing charges in **charged** insulators and **where** are they (microscopically)?



Do we understand contact charging of insulators?

- ... 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.**
- "...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."

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

1997

Adrian G. Bailey, *J. Electrostatics*

2001

Electrostatic charging: an old but still unsolved problem

“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.”

Schein LB
Recent progress and continuing puzzles in electrostatics.
Science, 316, 1572-1573 (2007).

...still unsolved problem

"Through the years many "models" or correlations have been suggested for insulator charging.

...correlations with **dielectric constant**,

...the **basic and acidic** nature of the materials,

...polymer "**work function**,"

...**surface chemistry** determined by measuring the residence time of probe molecules using inverse gas chromatography.

However, no reasonable explanation of the effective electric field has yet emerged."

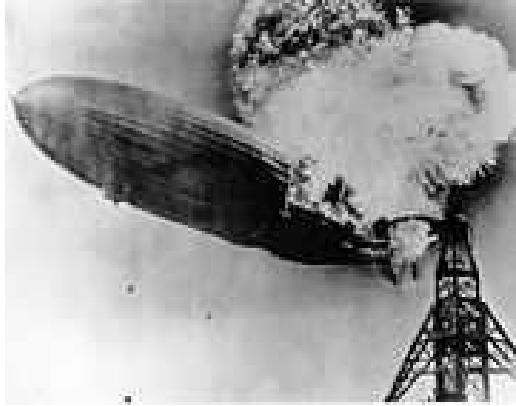
Schein, *Science* 2007

Principle of Electroneutrality?

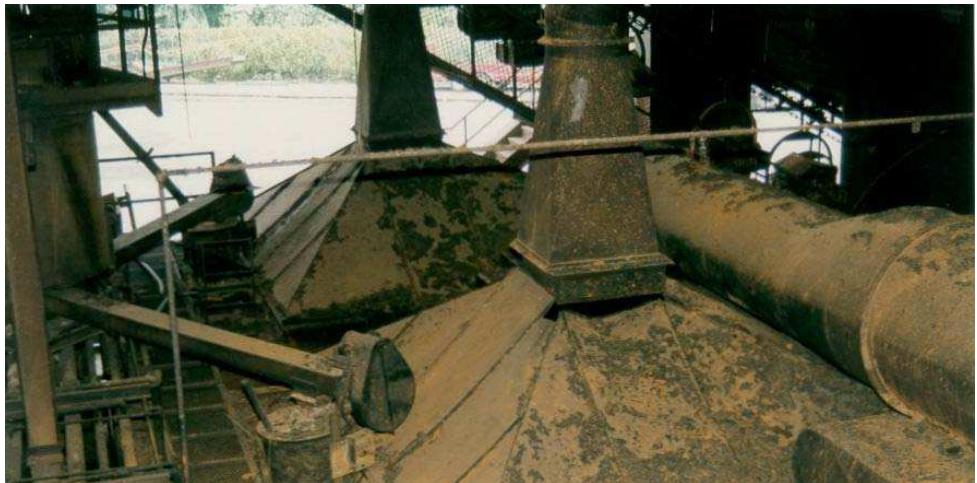
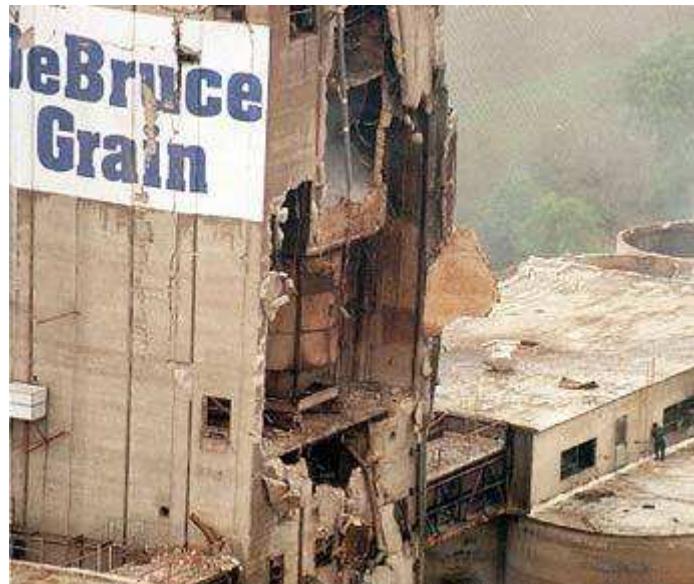
- One of the basic *assumptions* of chemical thermodynamics is that bulk matter is *electrically neutral; abandoning that assumption allows us* to contemplate, for example, the free energy of transferring a single ion from one phase to another.
- L.S.McCarty and G.M.Whitesides, *Electrostatic Charging due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets*, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, 47, 2188-2207

Many important topics

- Maxwell-Wagner effect
- Costa Ribeiro (thermodielectric) effect
- Charge separation by electroosmosis or junction/sedimentation/streaming potentials
- Electrets
- Charging under ionizing radiation
 - Ionization, electret formation
- Interfacial polarization, thermally stimulated currents (TSCs)
- Tribocatalytic effects
 - 100 kV electrons emitted during the cleavage of NaF (G. Heinicke, Tribocatalysis, Hanser, München 1984)



Dust explosions are often triggered
by electrostatic discharge



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>

On electrets

- In most cases the atomic/molecular-level nature of electrets is poorly understood (or, in fact, not understood at all).
- Physics-based examination of solid electrets has tended to stop at the observation and characterization of the permanent (or long-duration) electrostatic field.

<http://www.electrets.org/html/overview.html> (today)

Project from Harvard and Princeton

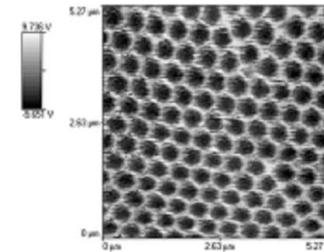
Current view: contact electrification

- Three different mechanisms
 - Electron transfer for contact between metals or semiconductors
 - Ion-transfer for contact involving materials that contain mobile ions
 - *A new proposal:* asymmetric partitioning of hydroxide ions between adsorbed layers of water for contact involving nonionic, insulating materials.
 - 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

Previous results from this group

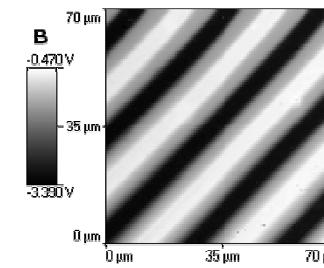
- Unsuspected and complex charge distribution in any material examined by scanning electric probe microscopies (EFM, KFM, SEPM):.

–A. Galembeck, C.A.R. Costa et al., *Polymer*, 42, 4845, 2001;
Galembeck F, Costa CAR, Galembeck A, Silva MCVM, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 2001, **73**, 495



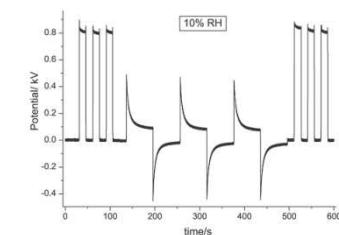
- In latex, charge local excess derives from ion local excess (K^+ , Na^+ and $R-SO_4^-$), evidenced by KFM and EELS-TEM

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



- Electrical nanopatterns in silica, derived from adsorbed water.

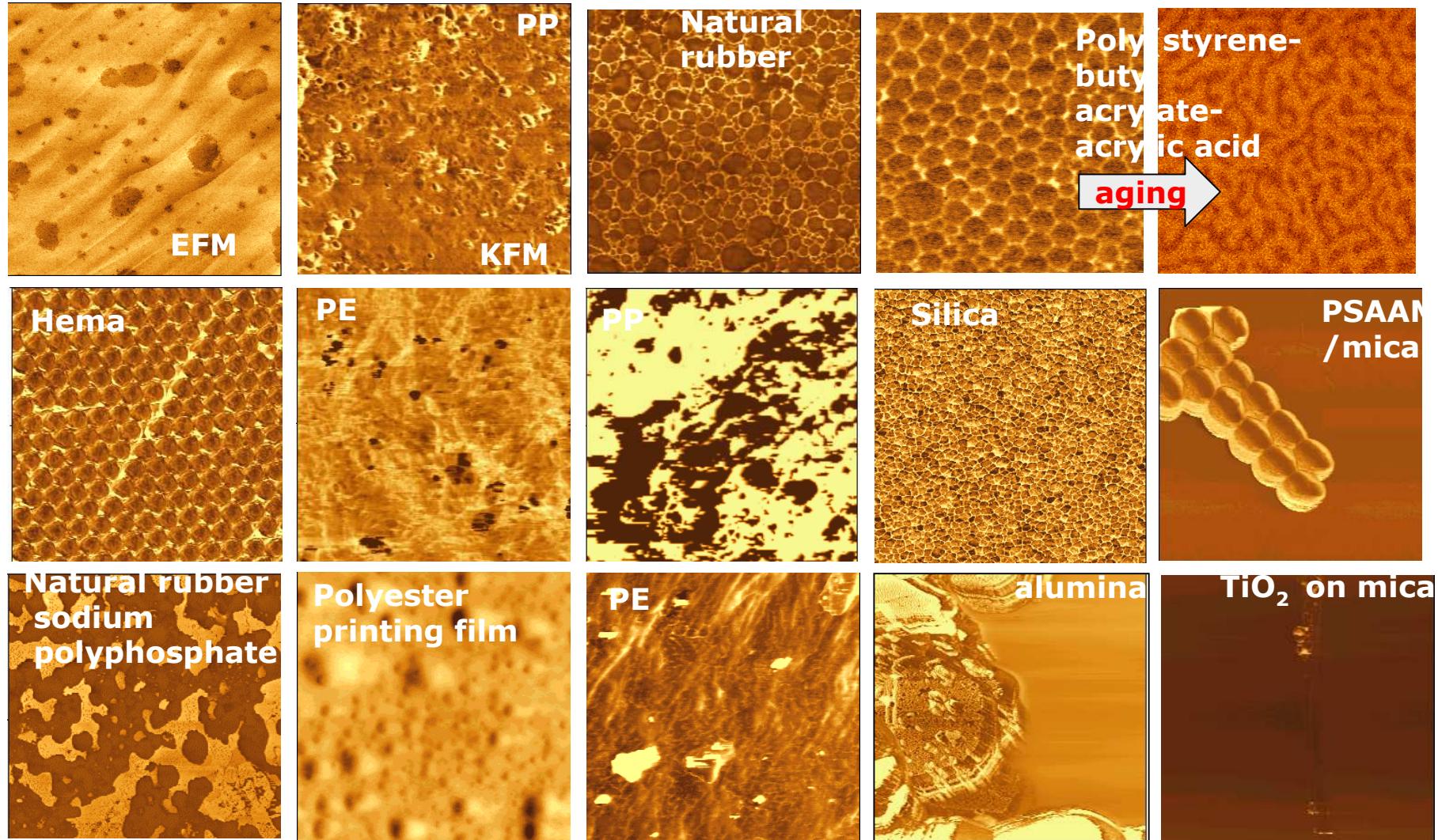
–Gouveia RF, Costa CAR, Galembeck F, *J. Phys. Chem B*, 2005, **109**, 4631 and *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17193.



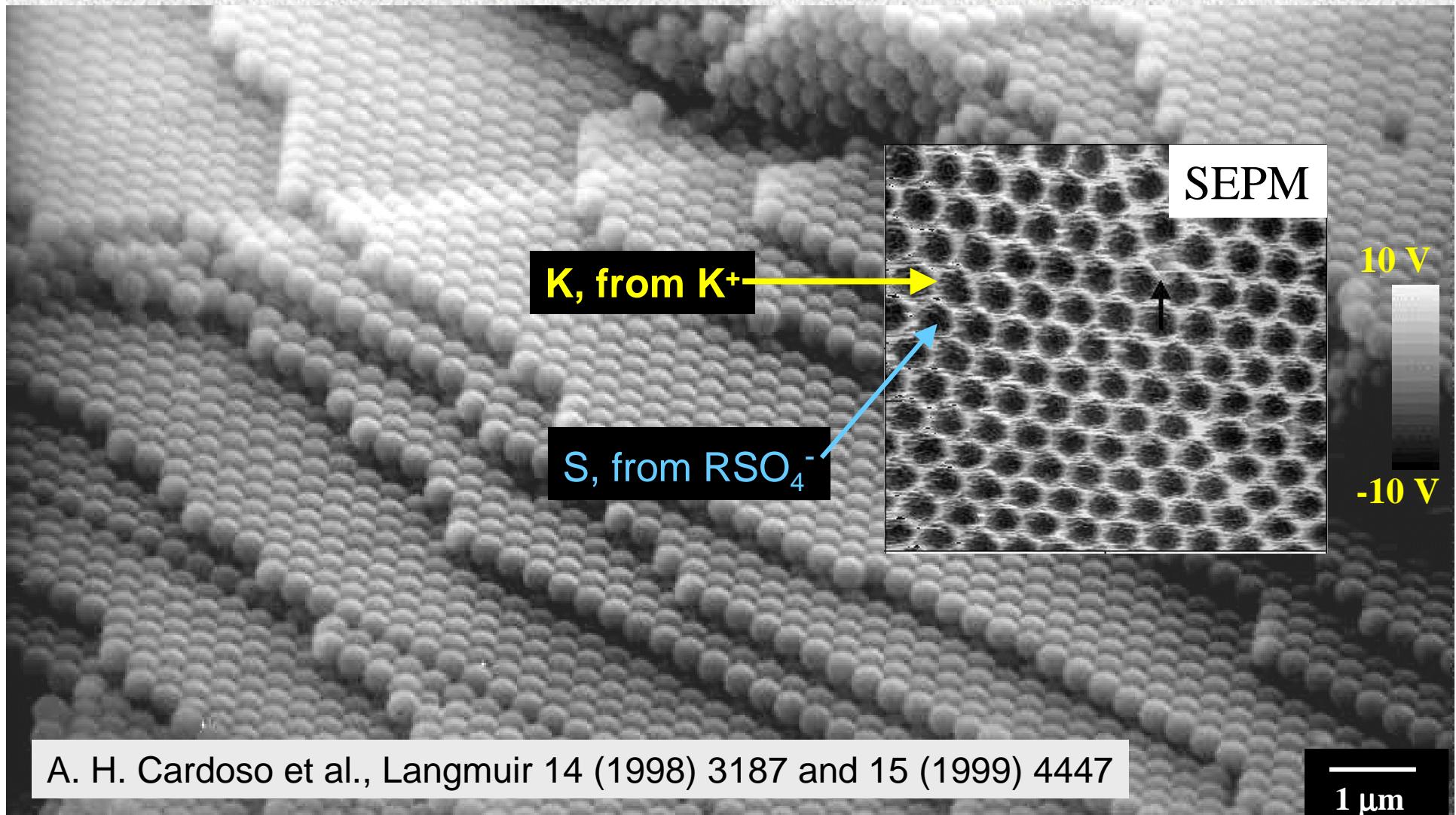
- Paper (cellulose) acquires and dissipates charges during water exchange with the atmosphere.

–Soares LC, Bertazzo S, Burgo TAL, Baldim V, Galembeck F, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2008, **19**, 277.

Complex potential distribution patterns and large electric potential gradients in **every** insulator examined (A.Galembek et al. Polymer, 2001)



Charge patterns of polystyrene and other “neutral” polymers: PS-HEMA macrocrystal is actually a positive mesh with negative particle cores



Formação de interfaces eletricamente carregadas

Mecanismos

Diferença nas funções de trabalho da fases

Ionização de grupos superficiais

Adsorção diferencial de íons

Dissolução diferencial de íons

Eletricidade ao nosso redor

- Estamos imersos em poderosos campos elétricos. Se estes fossem visíveis, então mesmo a área mais desolada da Terra mostraria um aspecto impressionante.
- Sentado no topo de um morro, você veria uma floresta de linhas de força brotando do chão, e esticando-se até à ionosfera.
- Você poderia observar estas linhas do campo varrendo o horizonte e juntando-se sob as tempestades.
- O campo elétrico que rodeia a Terra é muito mais dinâmico que os campos magnético ou de gravidade. Vivemos sobre um oceano de carga negativa que gera um campo elétrico de cerca de 100 volts por metro de elevação. Debaixo de uma tempestade, esse campo pode subir a milhares de volts por metro.
- As cargas que geram esse campo são fixas, portanto não geram correntes elétricas. Estas surgem quando o ar (por exemplo) é ionizado sob a ação do campo elétrico. (Shawn Carlson, Detecting the Earth's Electricity, Scientific American 281 (Julho de 1999), 76.)

Origem da eletricidade do ambiente

Em toda interface existe uma diferença de potencial elétrico, portanto há uma separação entre cargas positivas e negativas, de um e de outro lados da interface.

Isso é demonstrado por uma das primeiras experiências científicas com que um estudante entra em contato, que é a eletrização de um pente, de cabelos, tecidos ou outros materiais, pelo atrito.

Por essa razão, as gotas da chuva descarregam sobre a Terra uma enorme quantidade de carga elétrica.

Ionização de grupos superficiais

**Na superfície de um látex que contenha p.ex.
carboxilas de poli(ácido acrílico): a ionização das
carboxilas libera grupos H⁺ no meio, e deixa grupos
COO⁻ na superfície.**

**O pK de grupos superficiais difere, frequentemente, do
pK do mesmo grupo em uma molécula pequena
dissolvida, devido ao efeito das demais cargas na
superfície.**

**No caso de carboxilas, o pK pode ser 7 em superfícies
de carga negativa elevada, ao invés de 4,5 ou 5,
como no ácido acético.**

Adsorção diferencial de íons

- A adsorção pode ser tão intensa e específica que termina por vencer a contribuição eletrostática:
 - íons Ba^{2+} adsorvem em hematita, mesmo em um pH tal que as partículas tenham carga positiva
 - partículas de óleo (hidrocarboneto) em água são negativas, porque a adsorção de íons hidroxila é mais acentuada que a adsorção de íons H^+ .
 - borbulhando gases inertes em água puríssima, em uma célula potenciométrica, observa-se uma aparente mudança de pH.

Dissolução diferencial de íons

Quando se dissolve iodeto de prata em água até a saturação, as partículas de iodeto de prata remanescentes apresentam carga negativa

Há retenção de ânions iodeto, mais que de cátions prata. O K_{ps} do AgI é 10^{-16} mas as partículas só são neutras quando $pAg = 5,5$ (e $pI = 10,5$), isto é, quando há um excesso de prata sobre iodeto, em solução.

Qual é a maneira correta de representar o equilíbrio de solubilidade do iodeto de prata?

Triboplasma

Formado nas operações de cominuição ou moagem na preparação de colóides.

Altas densidades de energia em algumas regiões provoca alterações químicas locais importantes formando um *triboplasma*.

A relaxação térmica do material leva à eliminação das espécies transientes muito reativas, mas deixa espécies ainda ativas (por exemplo, peróxidos, em matéria orgânica).

A moagem de quartzo provoca rupturas de cadeias O-Si-O; metade dessas rupturas formam radicais livres; a outra metade forma íons, que contribuem para as cargas da superfície das partículas.

A equação de Poisson-Boltzmann

- Partícula em meio líquido: positiva ou negativa, em líquido com carga oposta formando um sistema *eletroneutro*.
- Duas relações fundamentais: a equação de Poisson, da Eletrostática, e a equação de Boltzmann, da Mecânica Estatística.

Poisson (Cont.)

- A divergência do vetor deslocamento dielétrico é igual à densidade local de cargas :

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \operatorname{div} \epsilon \mathbf{E} = \rho$$

- Como $\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \phi$, resulta

$$(\nabla^2/\nabla x^2 + \nabla^2/\nabla y^2 + \nabla^2/\nabla z^2) \phi = -\rho/(\epsilon_0 \epsilon_r).$$

Boltzmann *Cont.*

- A equação de Boltzmann diz que a concentração de partículas em uma região do líquido é função do potencial elétrico naquele ponto, com relação ao seio do líquido:

$$n_i = n_i^{\circ} \exp(-w_i/kT) \quad \text{onde} \quad w_i = z_i e \psi$$

Cont.

- Aplicando-se a equação de Boltzmann ao cálculo de potencial elétrico nas vizinhanças de uma superfície dotada de carga elétrica, obtemos a equação de Poisson-Boltzmann. Esta é uma equação diferencial não-linear, que não tem solução analítica. Isto cria enormes problemas, porque nos obriga a fazermos simplificações para tratarmos de problemas concretos.

A dupla camada elétrica

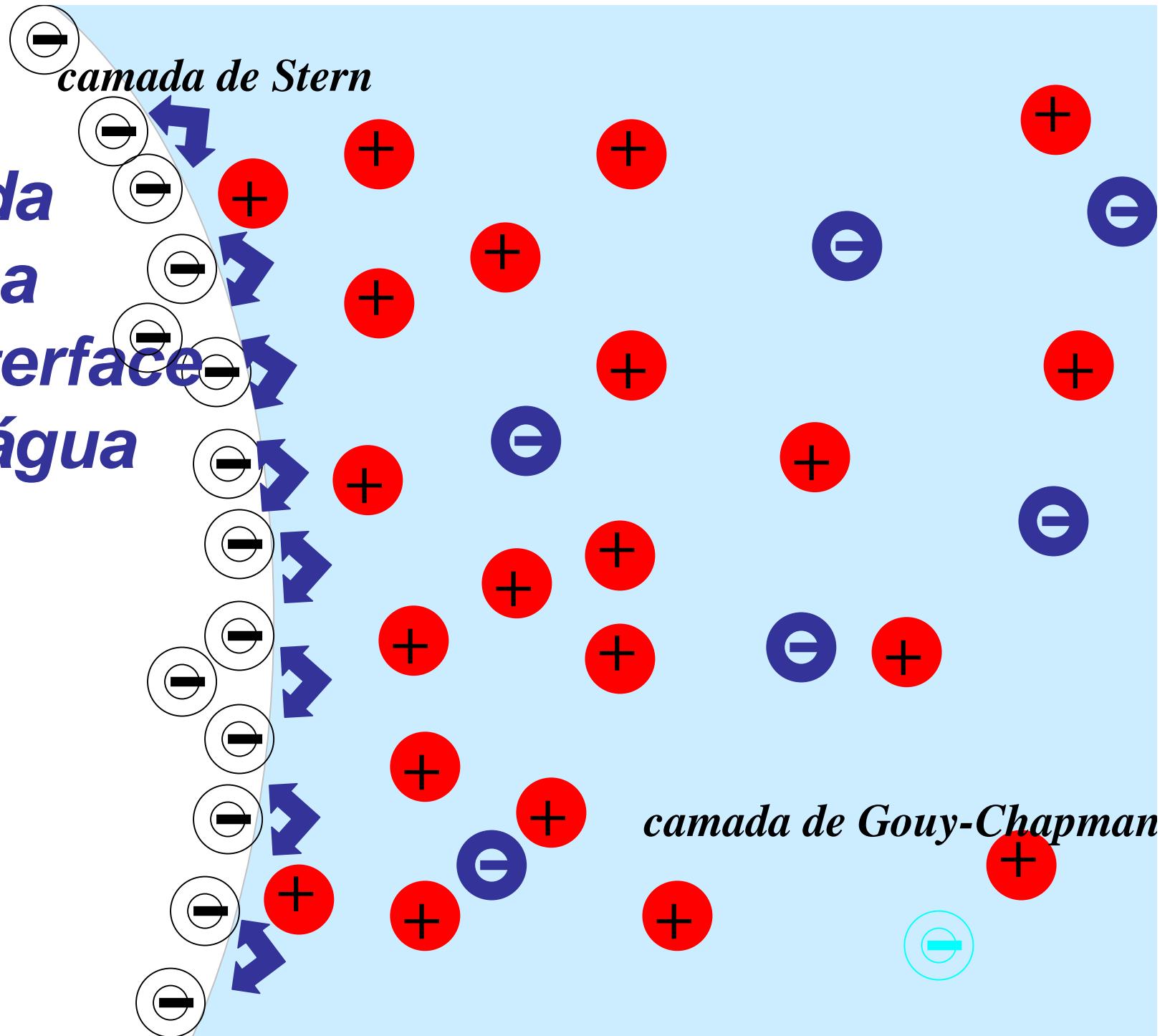
- Um modelo para a distribuição de cargas em uma partícula.
- Partículas secas de um látex: íons sulfato estão no interior da partícula, contra-ions de sódio ou potássio estão na superfície.
 - Por outro lado, partículas em água, migram em direção a um eletrodo positivo, isto é, elas apresentam uma carga global negativa.

Dupla camada elétrica

Na superfície do látex (e de outras partículas coloidais):

- uma parte dos contra-ions se encontra fortemente ligada à superfície;
- há moléculas de água immobilizadas junto à superfície, orientadas segundo seus dipolos;
- moléculas de outros solutos, iônicos ou não, podem estar também fortemente adsorvidas, seja devido a interações dipolares, seja devido a ligações covalentes ou coordenativas;
- à medida em que nos afastamos da superfície, encontramos água e íons mais livres. O excesso de concentração de íons potássio, no caso do látex, diminui à medida em que nos afastamos da superfície, até atingir a concentração média no líquido.
- A concentração de ânions, como cloreto, é muito pequena junto à superfície, aumentando gradativamente até atingir a concentração média.

Dupla camada elétrica em interface látex-água

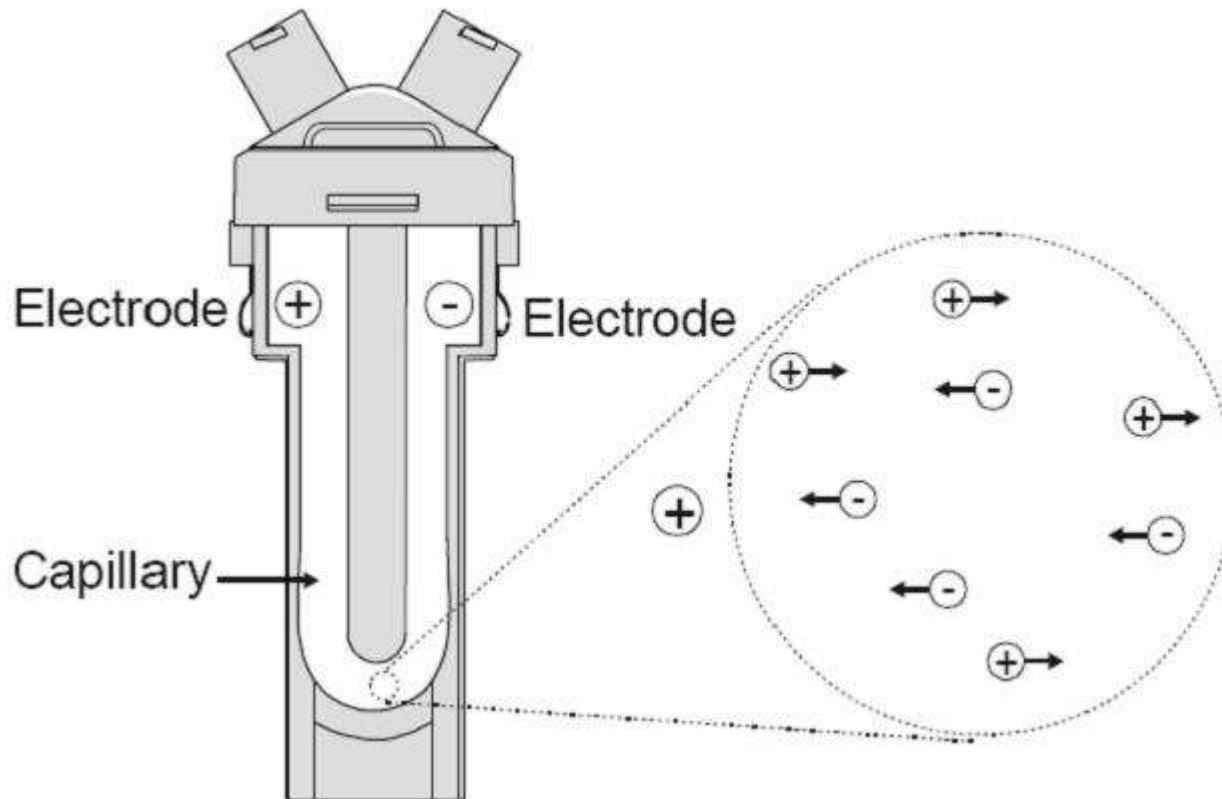


Superfície de cisalhamento

- Entre as partes fixa e difusa da dupla camada elétrica há uma região de separação como uma superfície de cisalhamento entre a partícula e o restante do líquido.
- Tudo que está entre o interior da partícula e esta superfície move-se com a mesma velocidade que a partícula
- Tudo que estiver além da superfície de cisalhamento move-se independentemente da partícula, exceto por estar sujeito ao campo elétrico gerado por esta.

Potencial zeta

- Potencial elétrico na superfície de cisalhamento determina a *mobilidade* das partículas (sua velocidade em um campo elétrico), obtida de medidas *eletroforéticas*.
- $u_E = (2\zeta/3\eta) f(\kappa a)$ é uma expressão geral, devida a Henry;
- $u_E = \epsilon\zeta/\eta$ é a equação de Smoluchowski, válida quando κa é muito grande (força iônica significativa e partículas muito grandes); $u_E = 2\zeta/3\eta$ é a equação de Hückel, válida quando κa é muito pequeno, isto é, pequena força iônica e partículas muito pequenas.



<http://departments.agri.huji.ac.il/zabam/myimages/ZS-Measuring%20electrophoretic%20mobility.jpg>

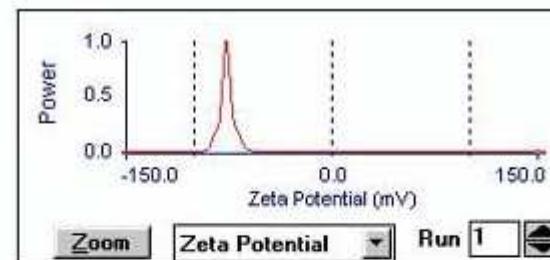


<http://www.cad-inst.com/images/new/zetaphorometer.jpg>



.993 um Latex, repeat 3 (Run 1)

Measurement Completed



Zeta Potential ▾

Zoom

Zeta Potential ▾

Run 1



Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	-77.76	3.97
Mean	-77.76	3.97
Std. Error	0.00	0.00

Measurement Parameters:

Conductance = 302 μ S
Current = 1.76 mA
Electric Field = 16.17 V/cm
Sample Count Rate = Unknown
Ref. Count Rate = Unknown

Start

Runs

Hide Graph

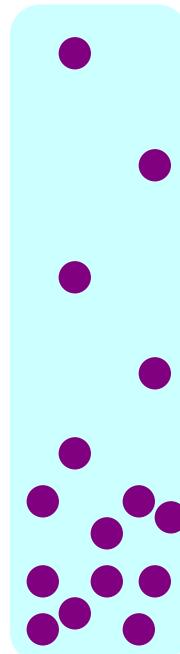
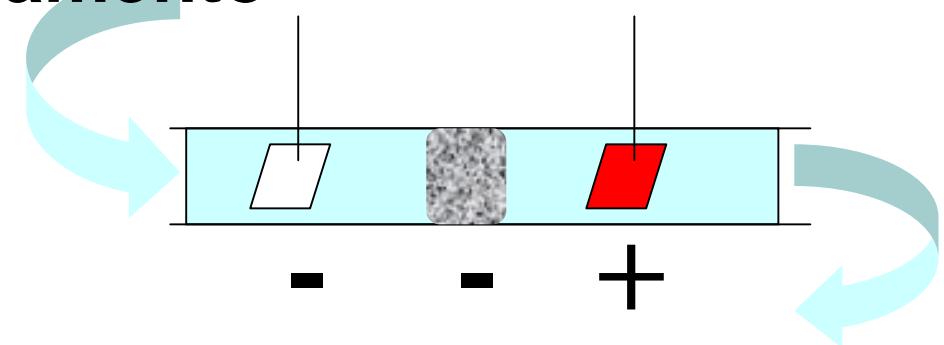
Clear

Parameters

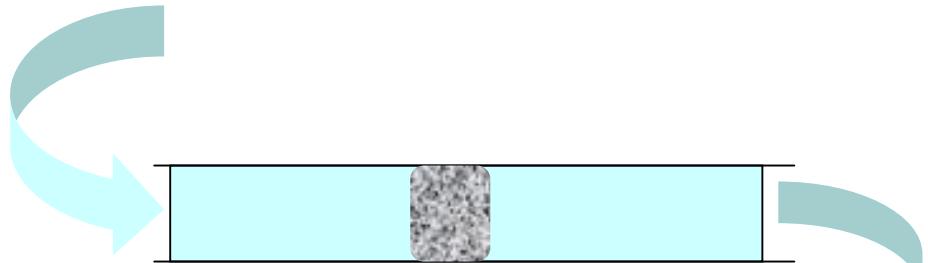
Copy To Clipboard

<http://www.brookhaveninstruments.com/ZetaPlus.html?submenuheader=1>

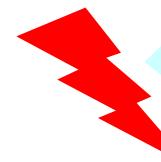
eletro-osmose: escoamento de líquido causado por uma diferença de potencial elétrico



- *potencial de sedimentação:* as partículas sedimentam gerando excesso de carga no fundo do tubo e diferença de potencial entre topo e fundo



potencial de escoamento, efeito simétrico à eletro-osmose

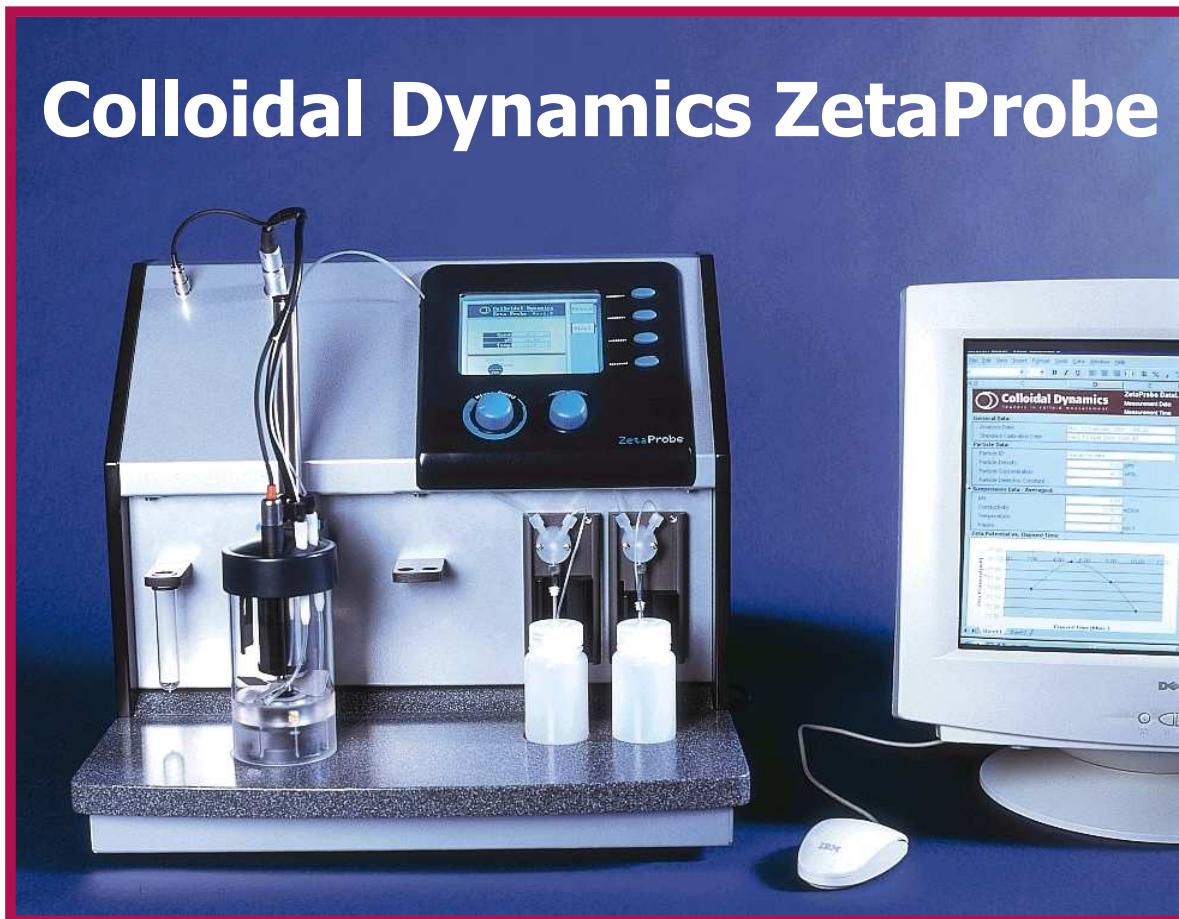


Eletroacústica

**Measuring Zeta Potential
in Concentrated Colloids**

The Colloidal Dynamics ZetaProbe

Zeta Potential of Concentrated Colloids



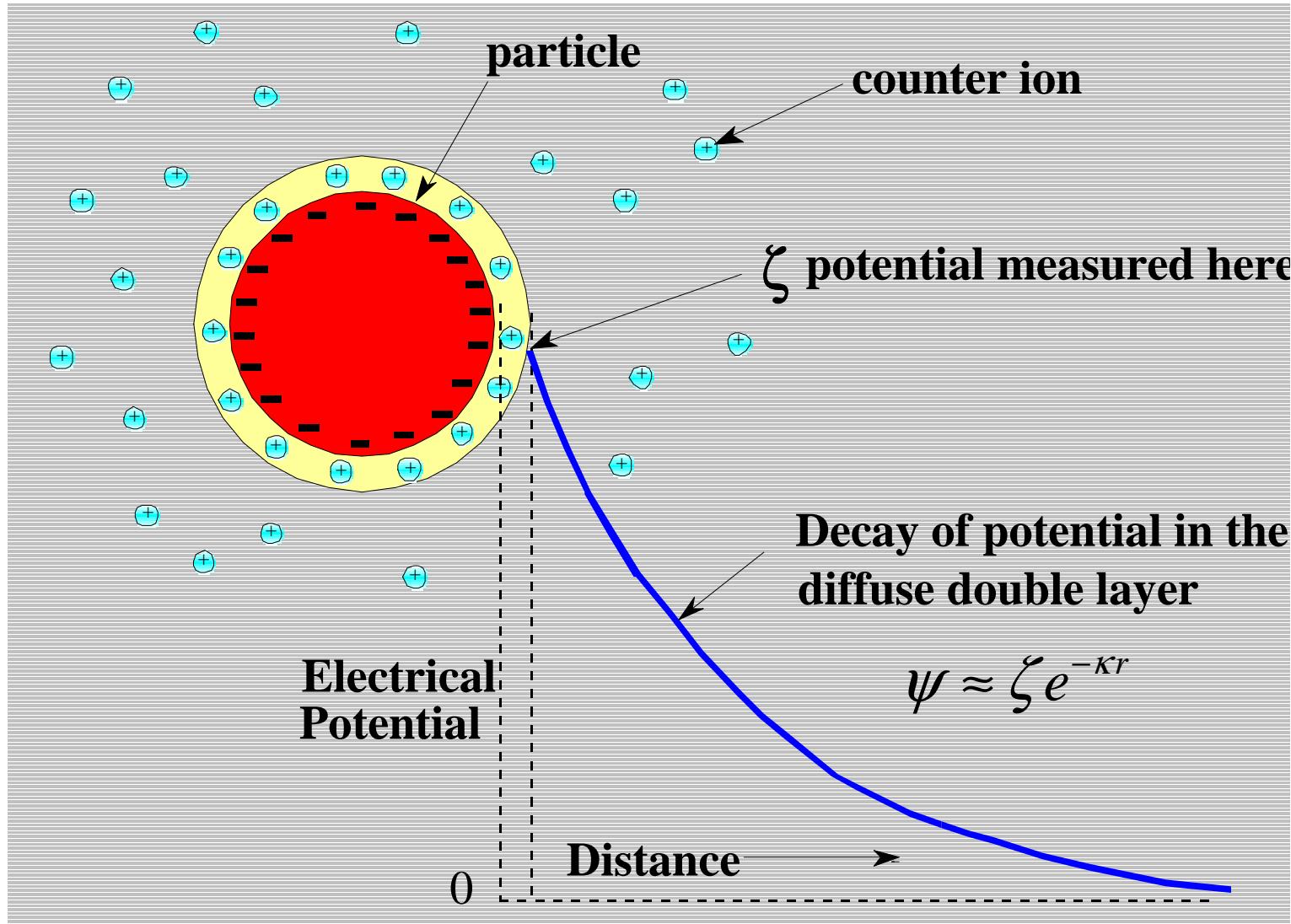
ZetaProbe Features & Benefits

- No sample dilution samples up to 60% volume
- Patented, multi-frequency Electroacoustic technology
- Automatic titrations
- Fast, accurate IEP determinations
- Rugged dip probe sensor
- Easy to clean
- Measures pastes & gels
- Automatic correction for particle size effects
- Bottom axial stirring handles high viscosities

Particle charge

- Colloidal particles are electrically charged
- The charge can be controlled by various means, including pH adjustment
- Each particle is surrounded by a diffuse cloud of ions of opposite charge

The Zeta Potential



Thickness of the diffuse layer

- Diffuse layer thickness κ^{-1} given by

$$\kappa^{-1} \approx \frac{10}{\sqrt{c}} \text{ nm}$$

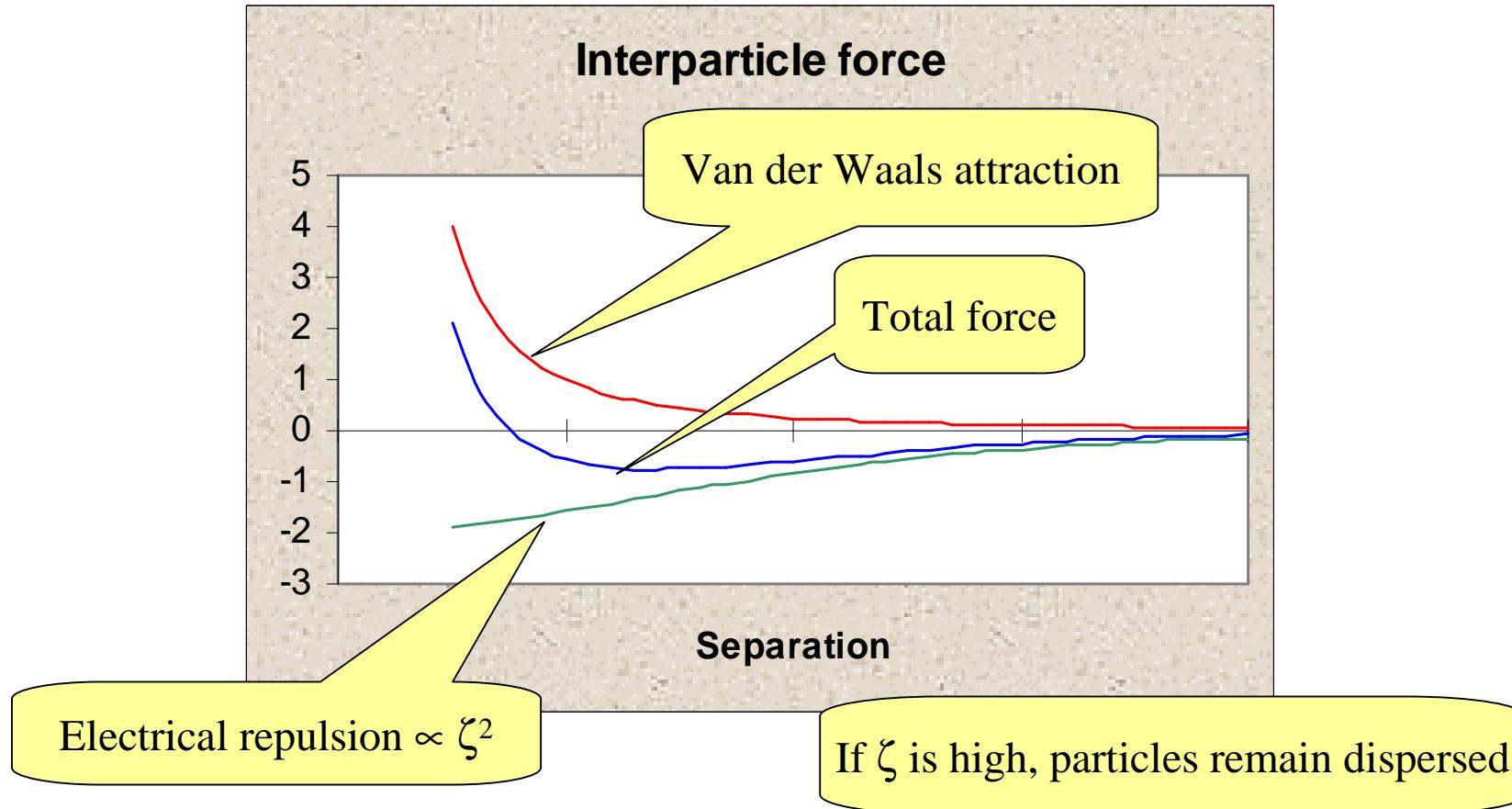
where c is electrolyte concentration in mM

Thus $\kappa^{-1} = 10 \text{ nm}$ for 1mM salt, and 1nm for 100mM salt

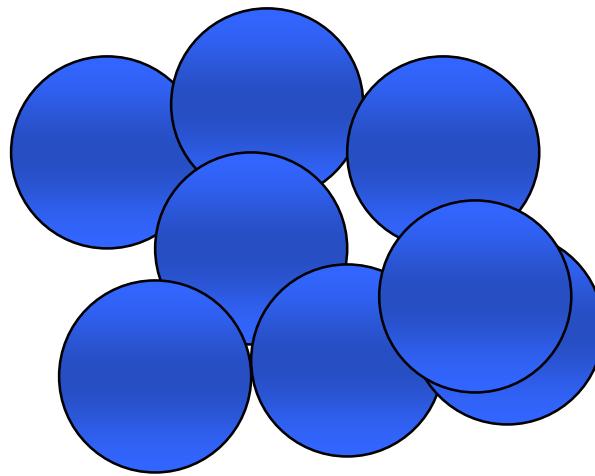
The importance of ζ potential

- Zeta potential affects
 - rheology
 - filtration/ dewatering
 - shelf life
 - colloid stability
 - and zeta is a measure of the surface chemistry (eg the type of coating on the particle)

Inter-particle force depends on ζ



The importance of ζ - cont'd

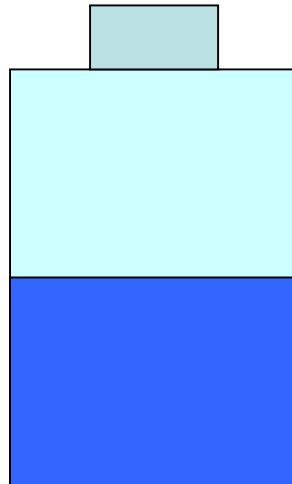


If ζ too small (< 25mV), particles flocculate, and...

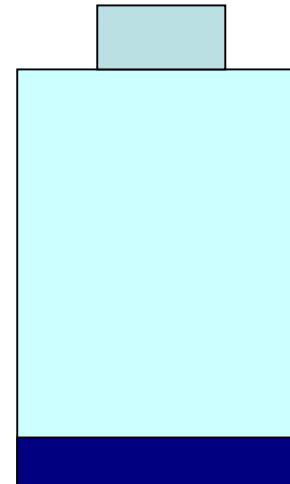
Zeta Potential (cont'd)

This affects:

- Storage properties



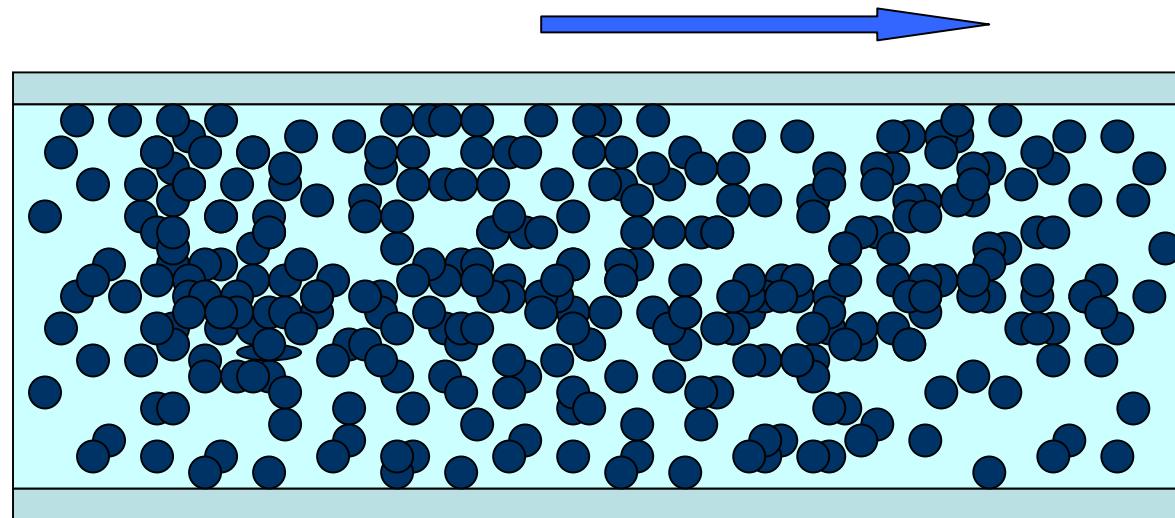
Low ζ open floc structure
Easily redisperses



Moderate ζ dense structure
Difficult to redisperse

Zeta potential- cont'd

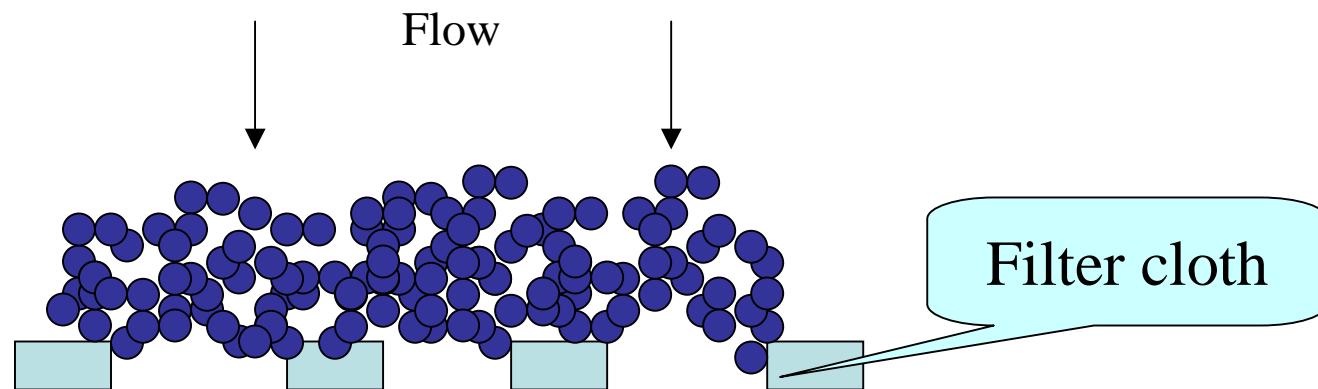
- **Rheology-** flowing suspension turns into a paste at low zeta



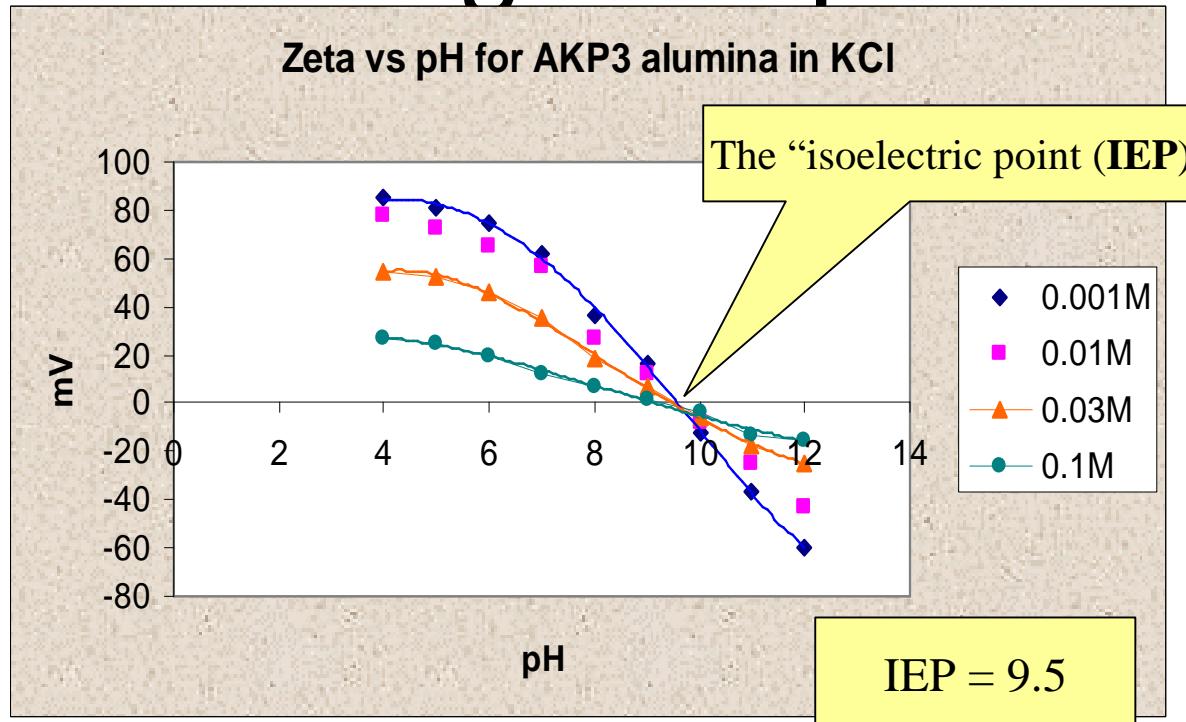
- Particles form elastic networks

Zeta potential- cont'd

- The porosity and strength of floc affects **filtration and dewatering**



Controlling zeta potential



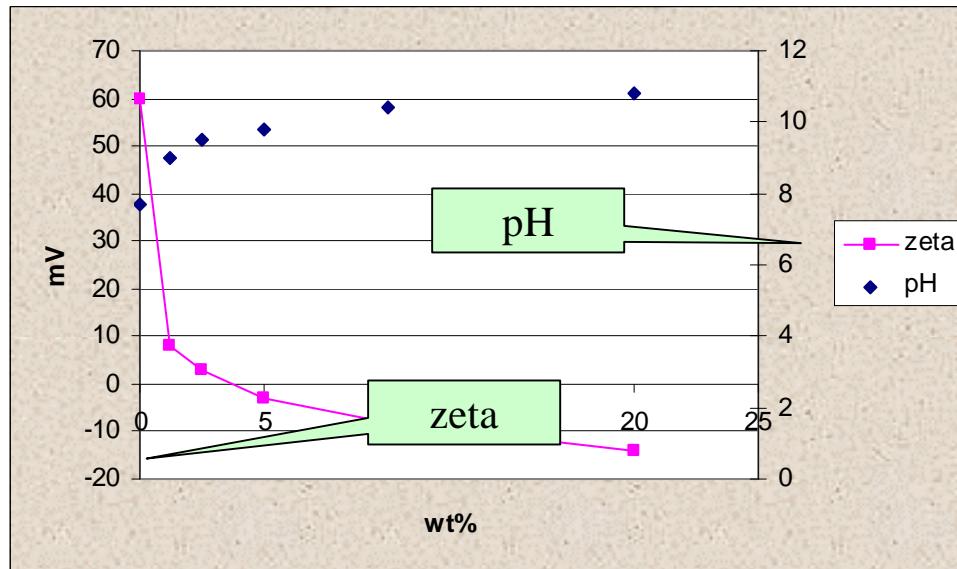
- Zeta depends on pH and electrolyte concentration, surfactant, polyelectrolyte...

The Trouble with Dilution

- Most devices for measuring size and zeta only work on very dilute colloids
- So most samples require a lot of dilution
- Dilution is time consuming, and you can easily alter the zeta potential by the dilution.

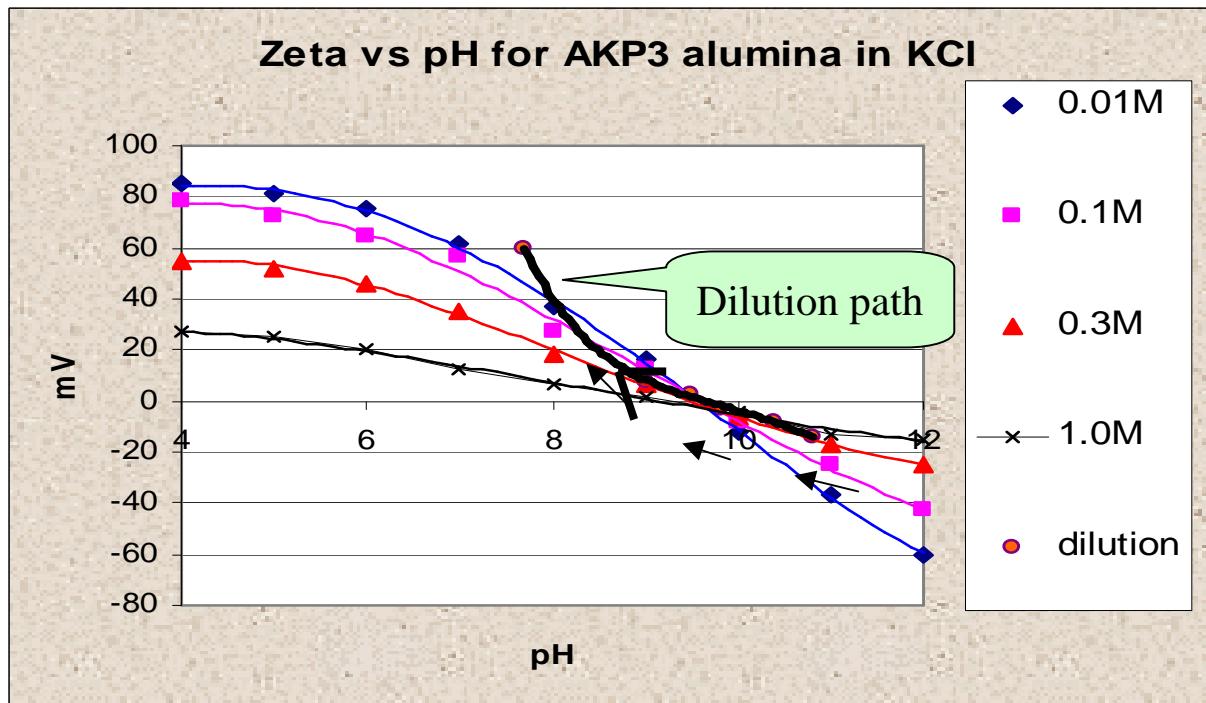
The problem with dilution

- Example: Alumina sample diluted with DI water



Dilution changed zeta from -15 to +60 mV.

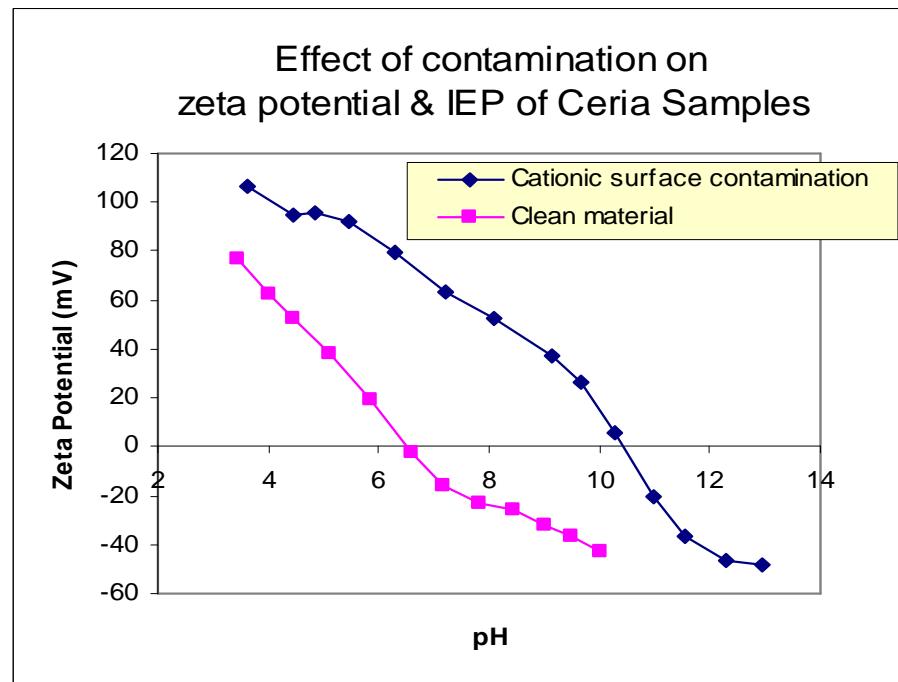
Why did dilution alter zeta?



- Because both pH and ionic strength changed.

Trouble with dilution- cont'd

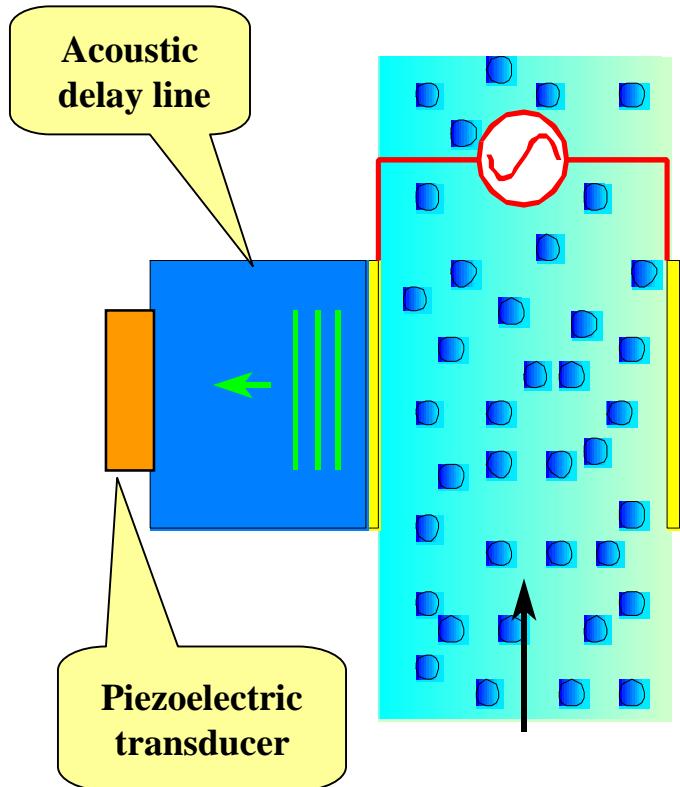
- The very dilute samples are easily contaminated by surface active materials



Medindo sem diluir

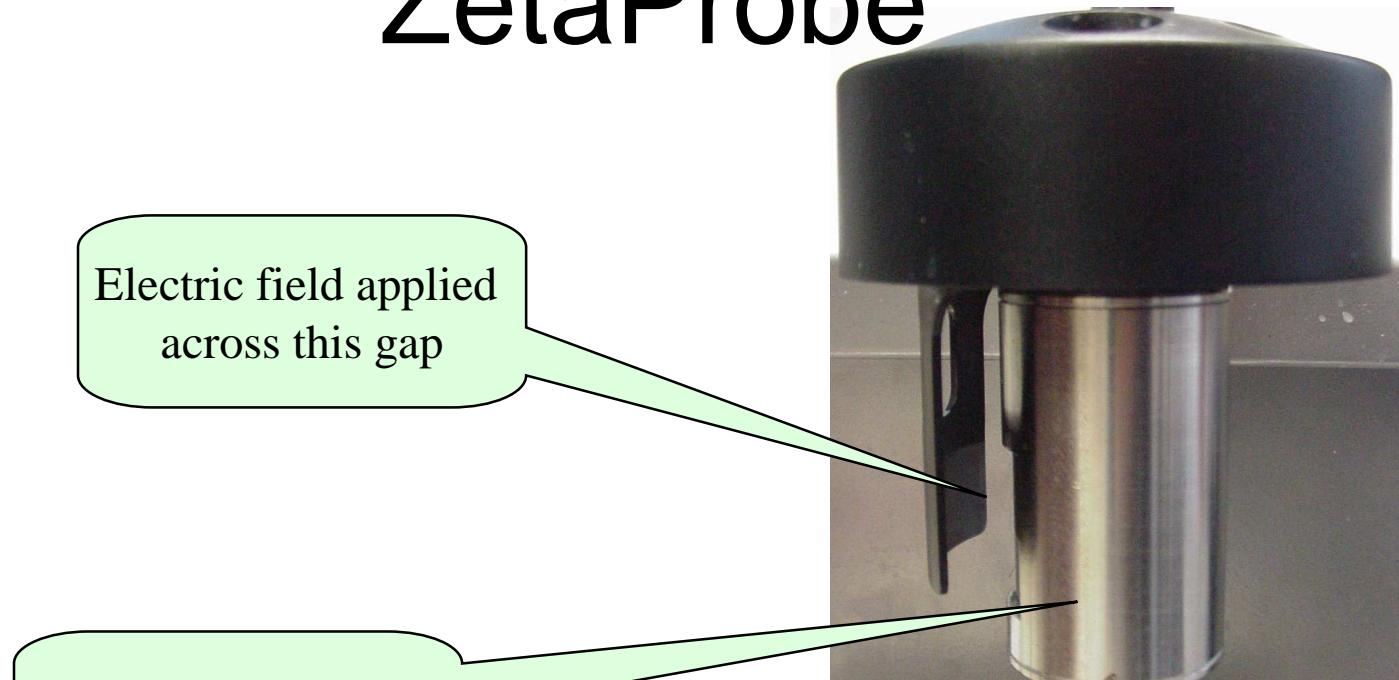
- A técnica eletroacústica permite que se meça potenciais zeta, sem diluir.

Electroacoustic Measurement Technique



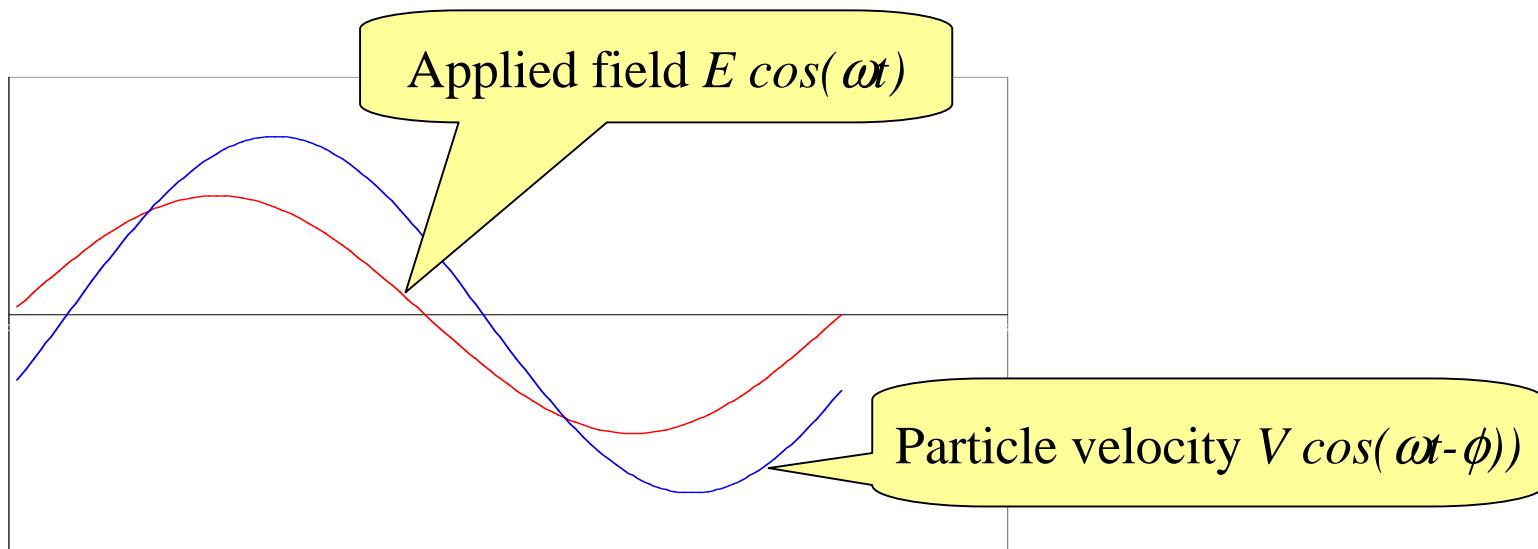
- Applied voltage across colloid generates soundwaves
- From soundwaves *dynamic mobility* of particles is calculated

Measuring ESA in the ZetaProbe



- Probe sits in bottom-stirred cell

Dynamic mobility



Dynamic mobility μ is complex quantity
 $\text{mag}(\mu) = V/E$, $\arg(\mu) = \phi$

Getting dynamic mobility from ESA

$$ESA = A(\omega) \frac{z_s z_g}{z_s + z_g} \phi \frac{\rho_p - \rho}{\rho} \mu$$

Instrument factor

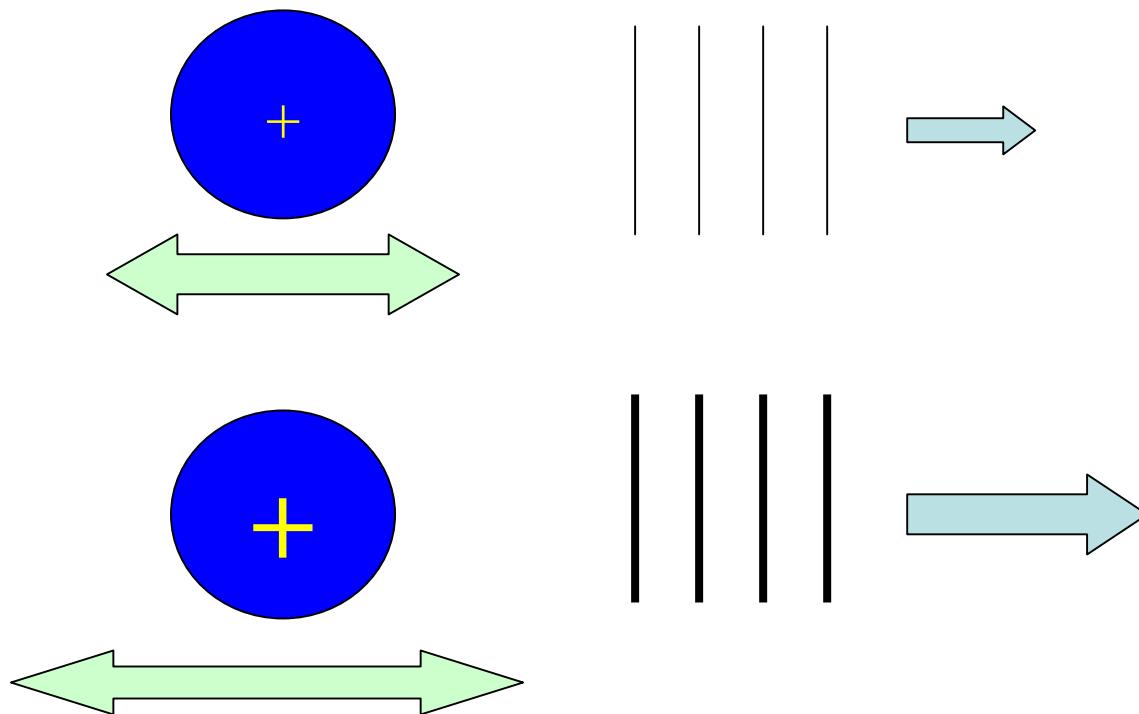
Particle vol fraction

Acoustic impedance factor

Particle density

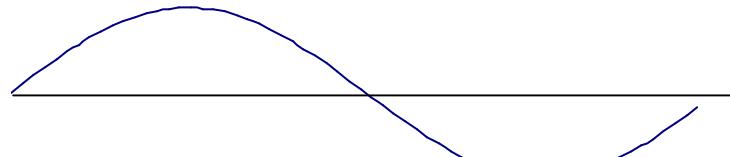
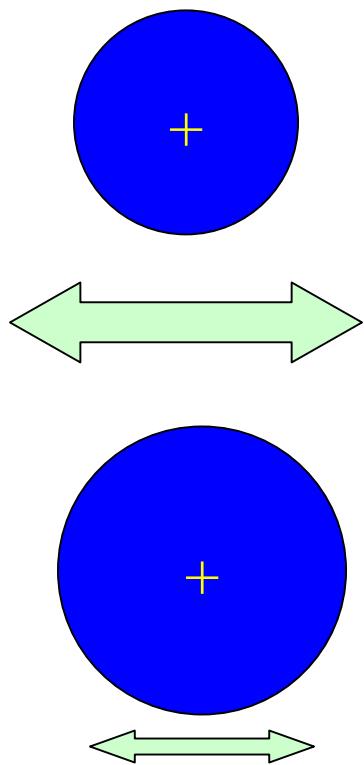
Solvent density

Why is ESA linked to zeta?

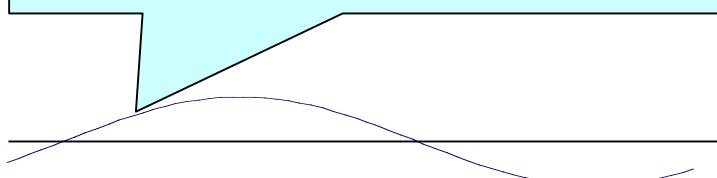


The bigger ζ the faster the particle moves, and so they emit stronger sound waves

Why is ESA linked to size?



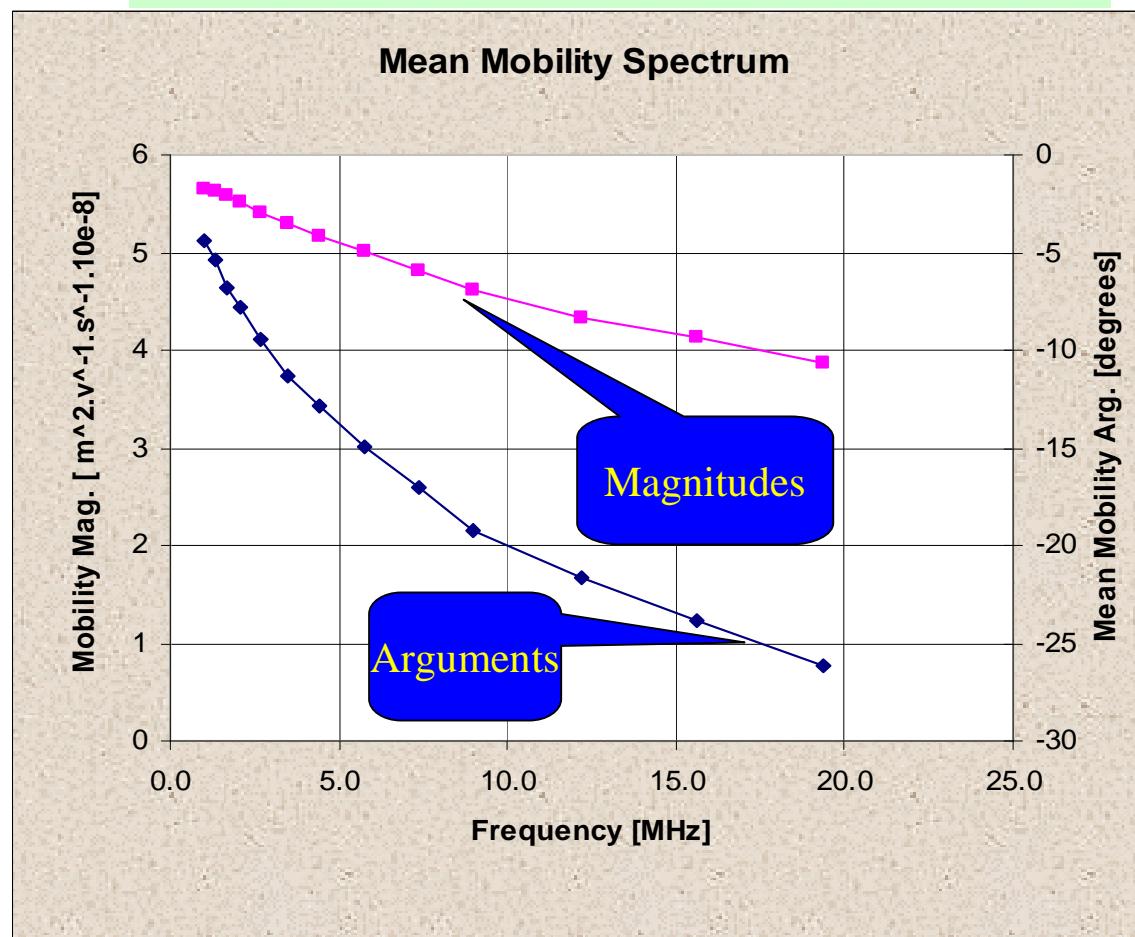
**Bigger particle has lower velocity,
and it lags behind the field**



**So the phase lag in the ESA
is related to particle size**

Typical mobility spectra

Mobility Spectrum of 300 nm silica slurry



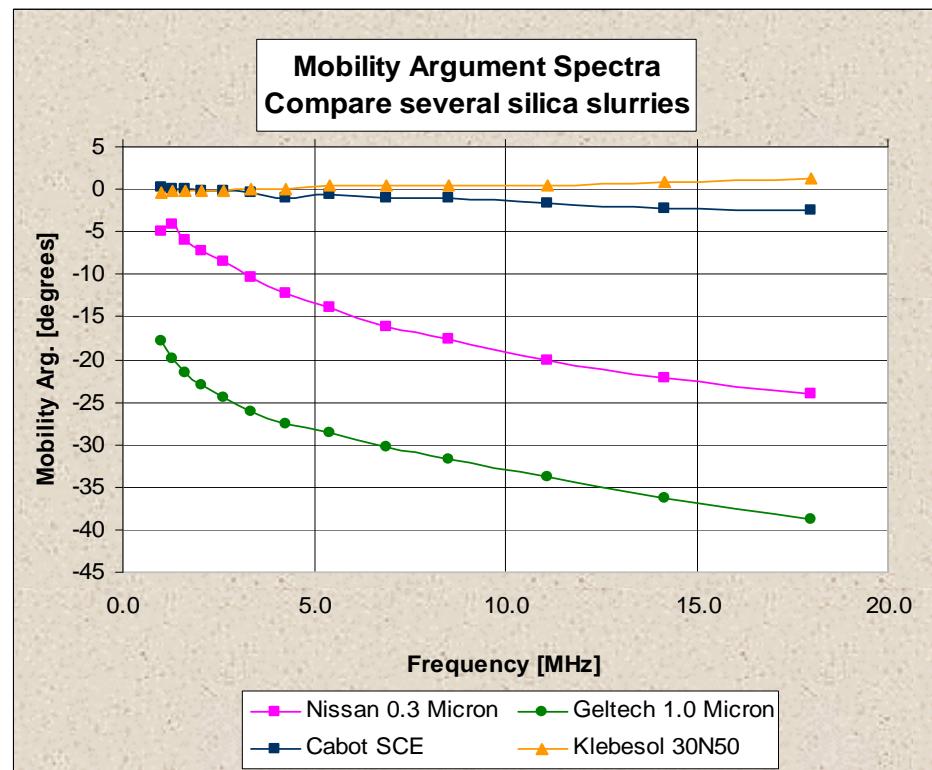
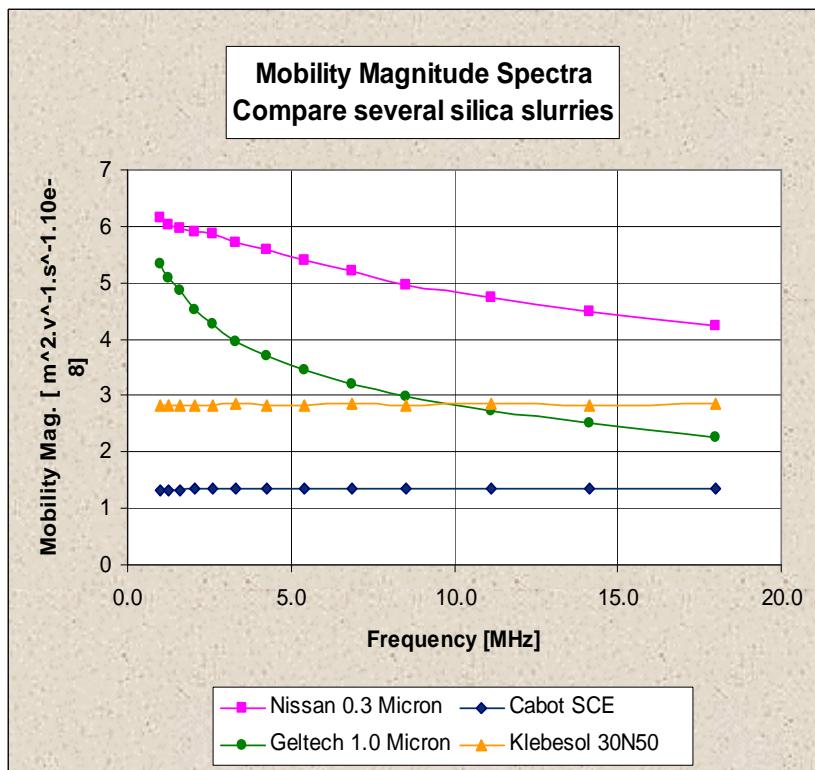
Getting size and ζ from mobility

$$\mu = \int \mu_{th}(a, \phi) p(a) da$$

- Where μ_{th} is theoretical mobility, a known function of size and ζ
- $p(a)$ is particle size distribution function.
- We adjust $p(a)$ and ζ to get best fit of mobility spectrum

Mobility Spectra of several silica slurries

Slurry	wt % solids	Zeta Potential	Smoluchowski Zeta Potential	κa	conductivity S/m	pH
Nissan 0.3 micron	6.4	-94.3	-76.9	49.1	0.1177	10.23
Geltech 1.0 micron	5.7	-106.6	-66.9	77.7	0.0343	10.45
Klebesol 30N50	29.7	-69.8	-38.4	22.8	0.2888	11.31
Cabot SCE	17.6	-30.2	-16.9	2.8	0.0283	5.97



Advantage #3 –particle size

- With the ZetaProbe you don't need to enter particle size
- In most colloids Dynamic Mobility given by

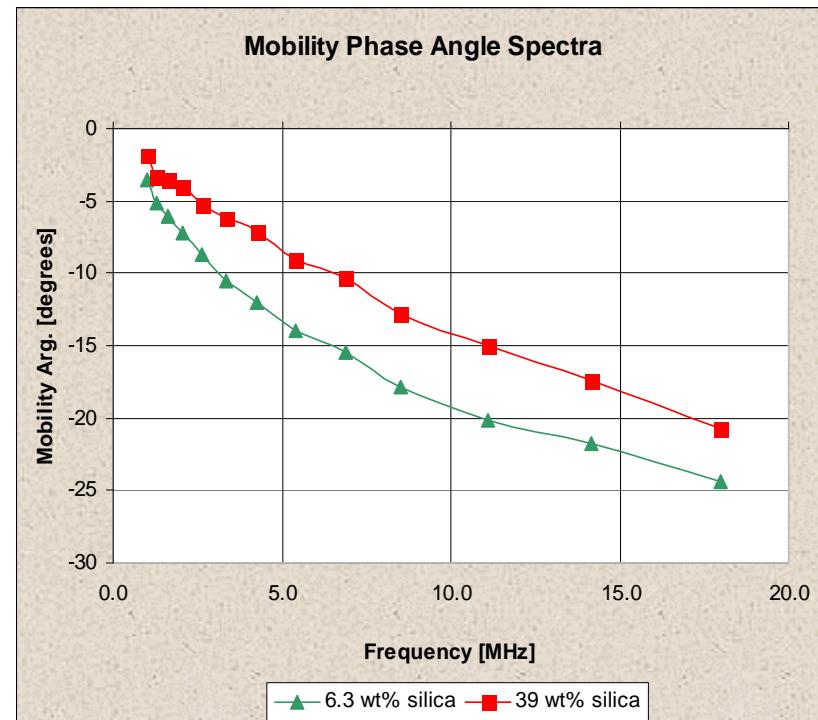
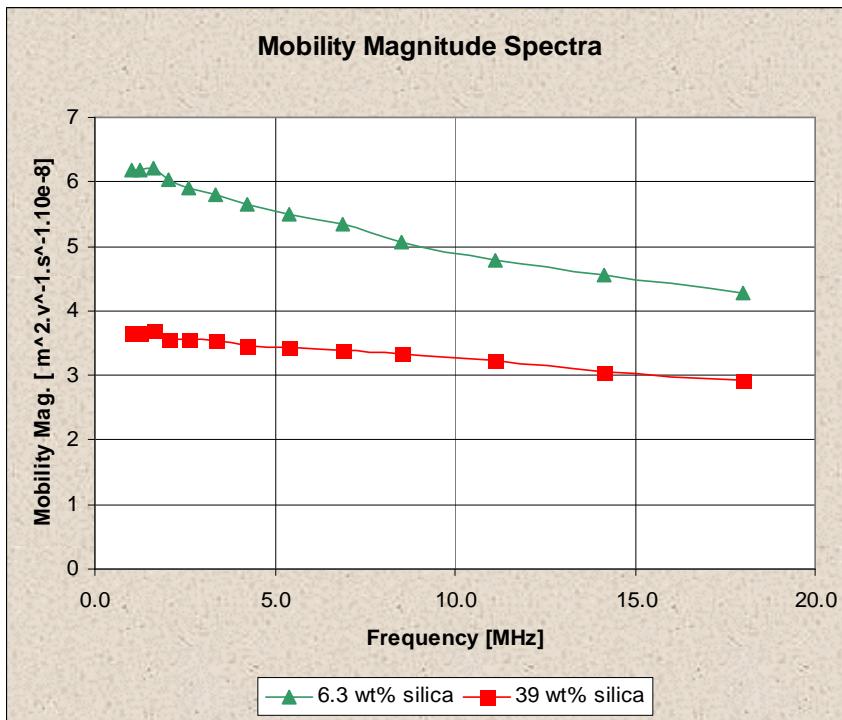
$$\mu = \frac{\epsilon \zeta}{\eta} G(a)$$

Inertia factor $G(a)$
depends on radius a

- To get ζ from measured Dynamic Mobility, must know inertia factor $G(a)$
- In the ZetaProbe we *measure G directly*
- The other electroacoustic zeta potential devices require the user to enter particle size

Measurements In Concentrated Systems

Spectra for dilute and concentrated silica

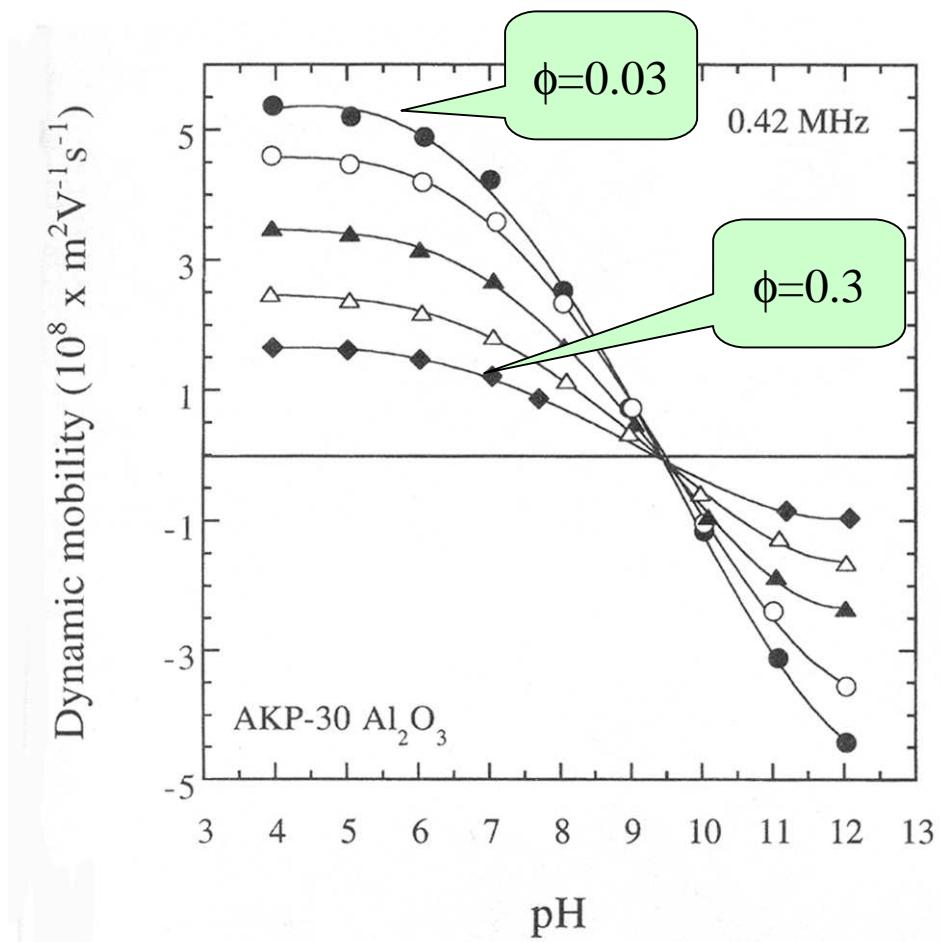


- Dynamic Mobility in a concentrated slurry is not the same as a dilute slurry
- Particle-Particle interactions lower particle velocity and phase shift
- Concentrated spectra look like smaller particles - flatter mag spectra and less phase lag
- O'Brien's theory used in ZetaProbe corrects for this effect to give accurate zeta potentials

Experimental procedures

- To test the measurements, need to make up samples in which zeta and size stay constant as concentration is varied.
- This involves diluting concentrated, thin double-layer systems and *keeping the background electrolyte the same.*

Supporting evidence- a careful dilution

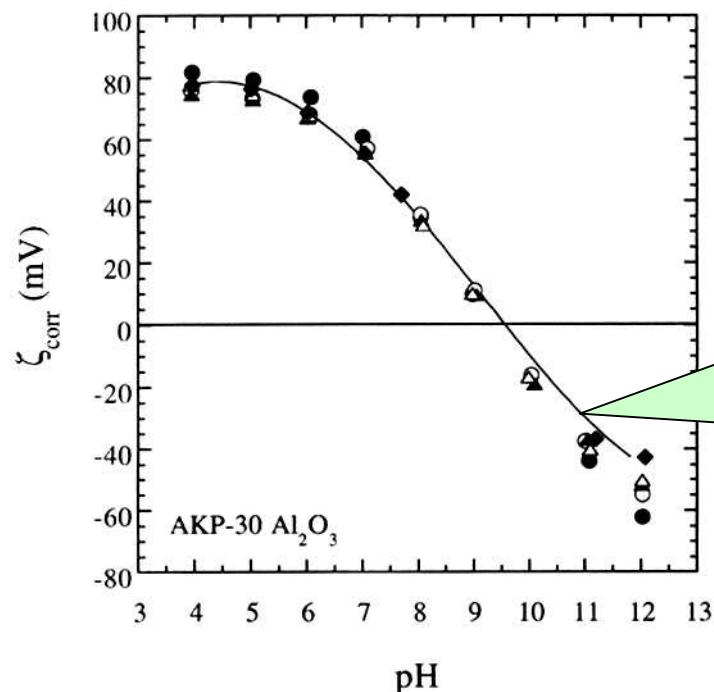


sell & Scales

Dynamic mobility drops due to particle interactions in conc colloid, but...

Supporting evidence -cont'd

- Alumina study by Johnson, Russell & Scales- cont'd

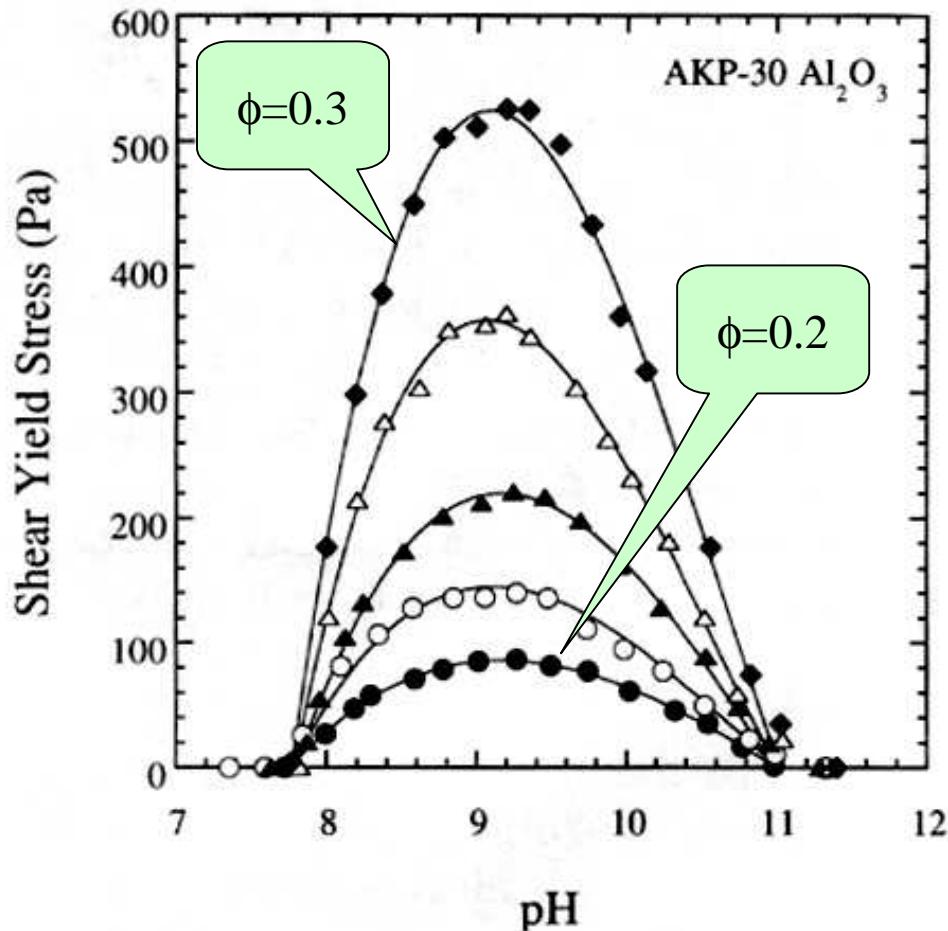


Electroacoustic ζ potentials are the same for these suspensions from 3 to 30 volume%

Solid line is data from DC electrophoresis data- using O'Brien & White mobility formula

Note: suspensions were diluted with true background electrolyte - so ζ doesn't change

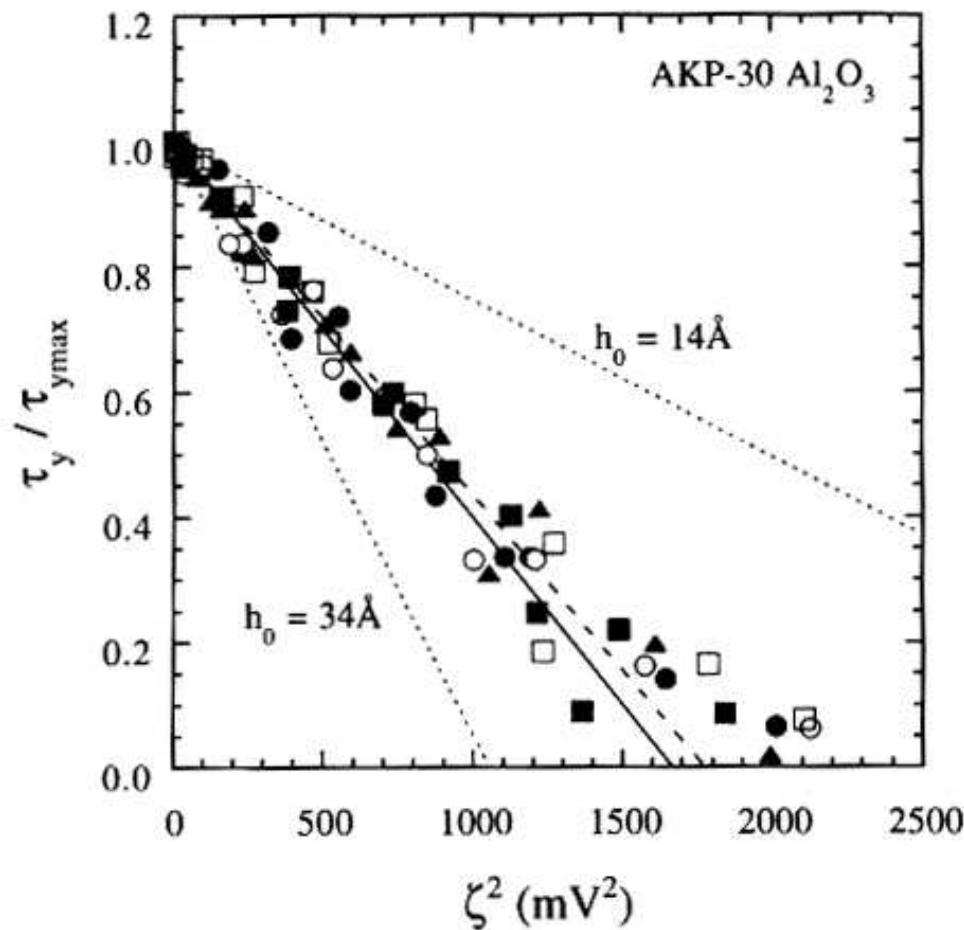
Rheology depends on zeta



Alumina study by Johnson,
Russell & Scales- cont'd

- Max yield stress $\tau_{y\max}$ at IEP
- Shear stress τ_y increases with ϕ

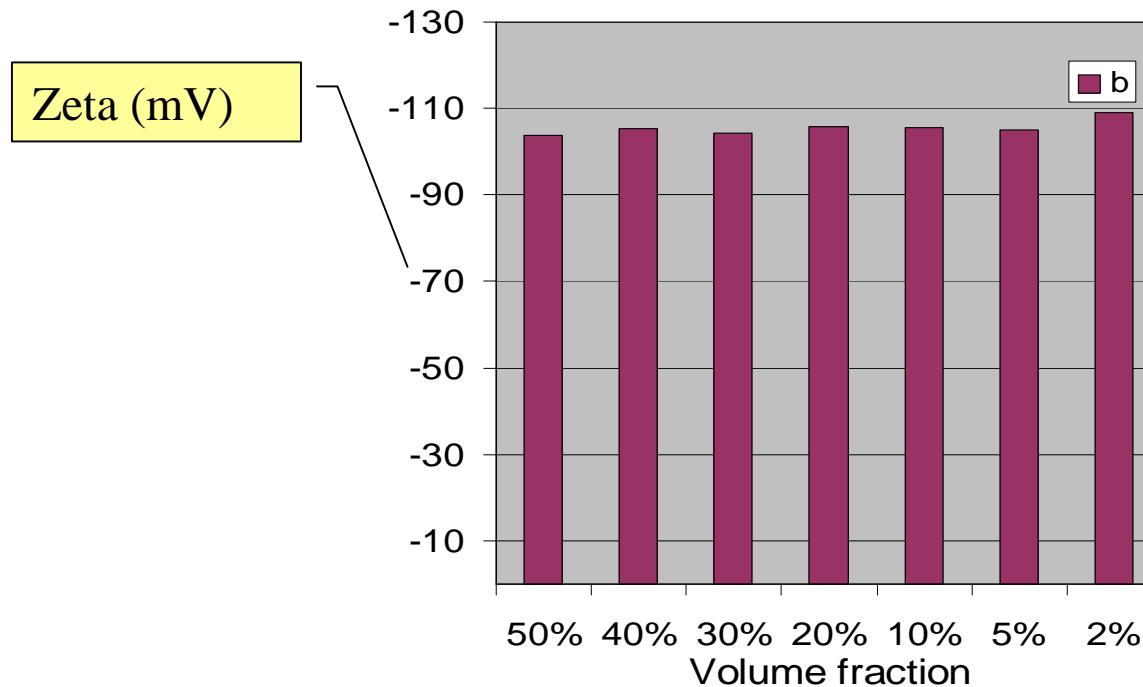
Rheology vs zeta- cont'd



- Curves all collapse onto straight line vs ζ^2
- So from AcoustoSizer ζ you can predict floc strength
- Also relevant for filtration and dewatering

Concentrated emulsion example

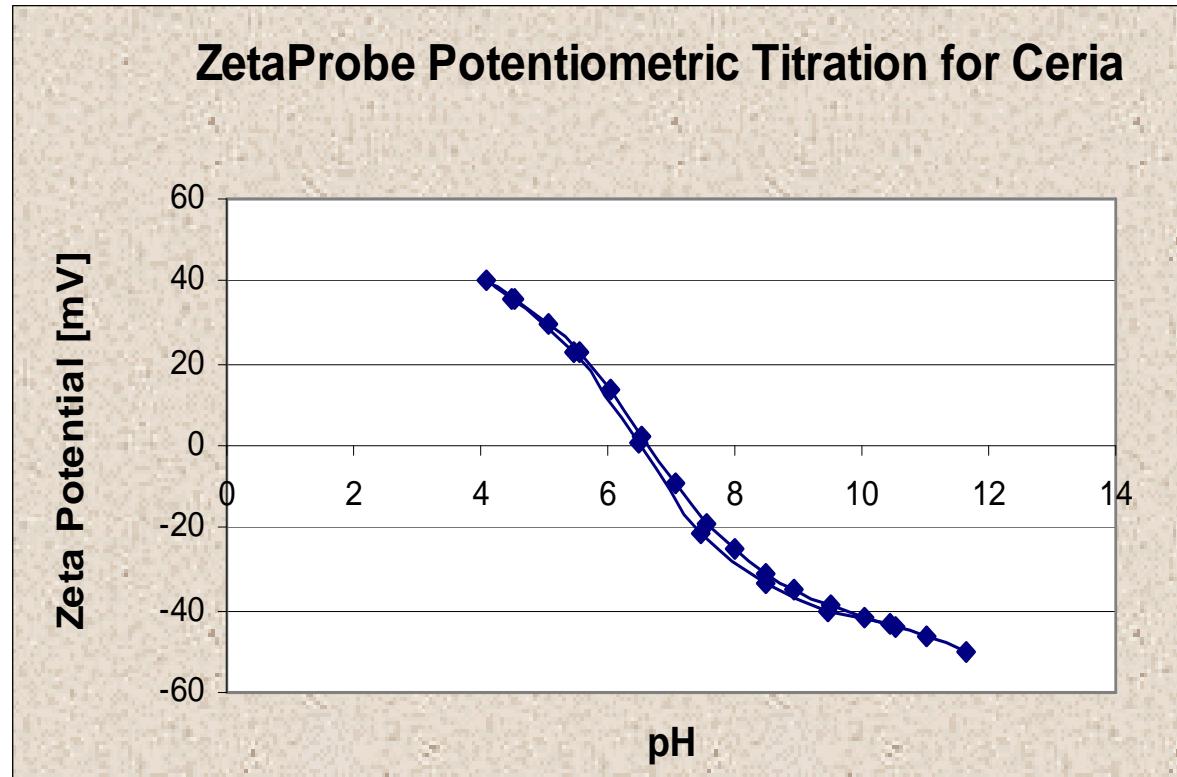
- Zeta potential vs concentration
- Emulsion diluted with **true supernatant**



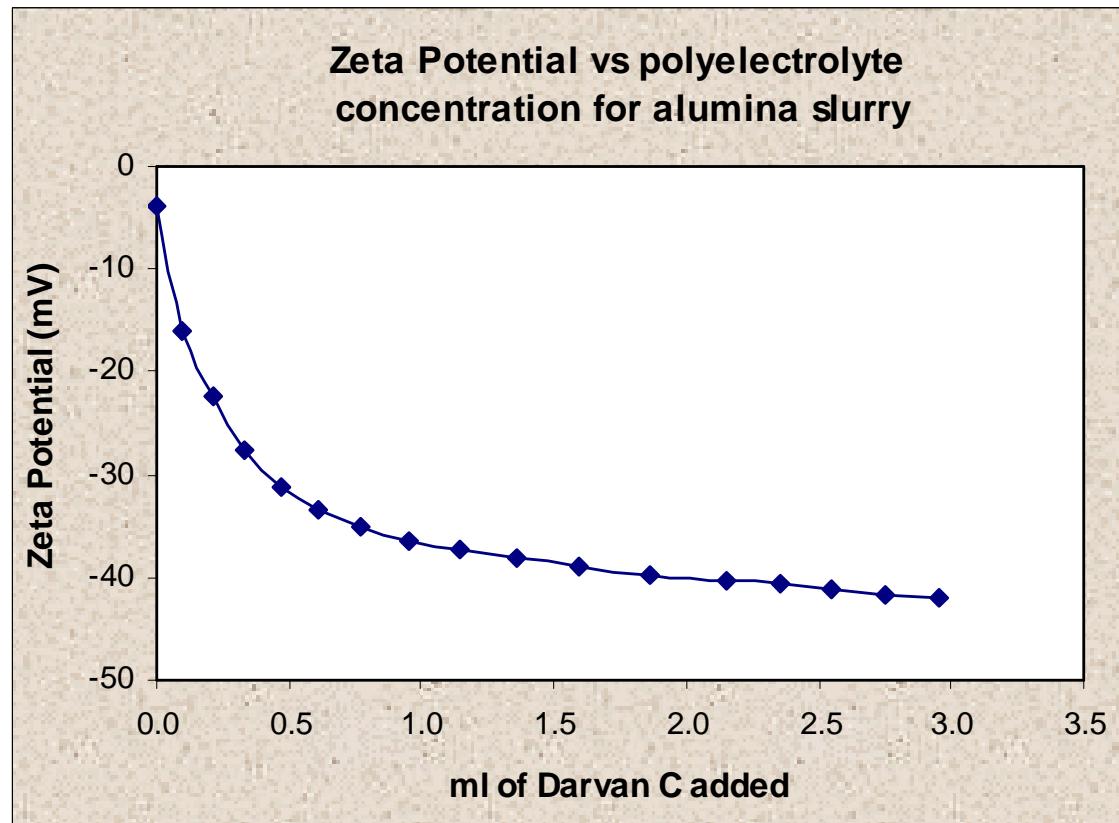
Dilution of a 50 vol% sunflower emulsion (Kong et al)

ZetaProbe Advantage: automated titrations

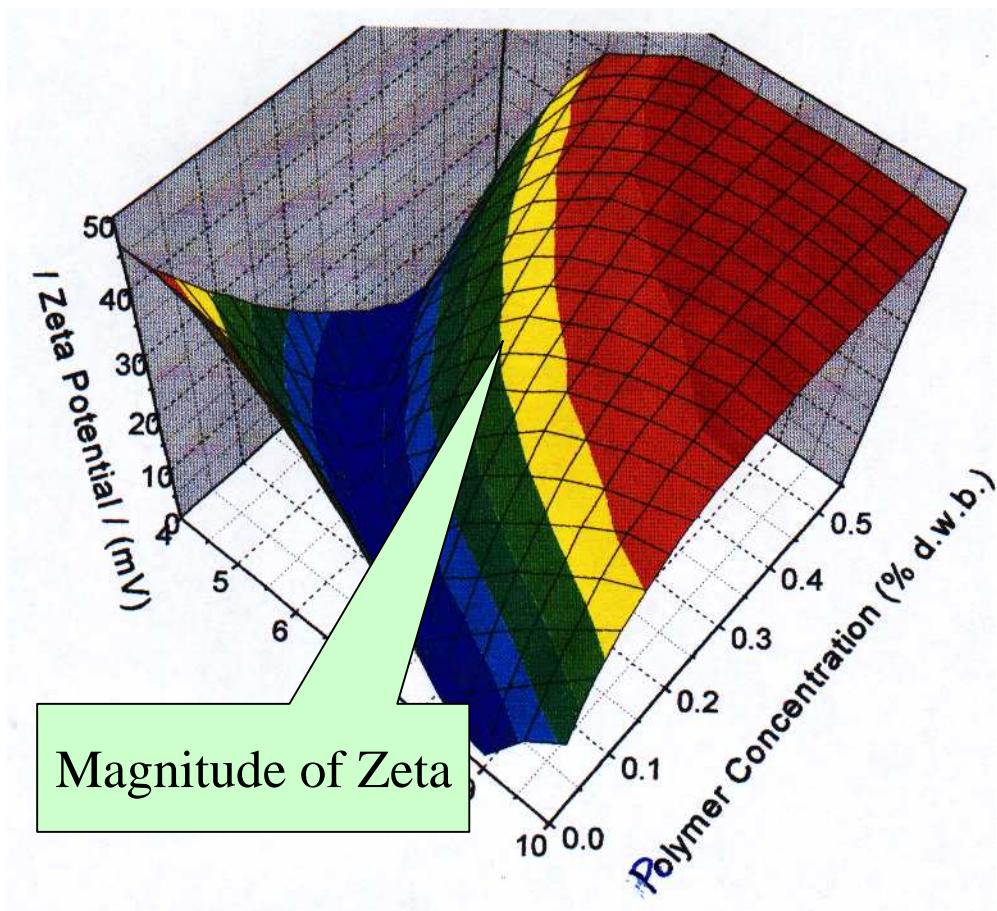
- **Fast and accurate titration measurement**



Optimizing Dispersant Dose



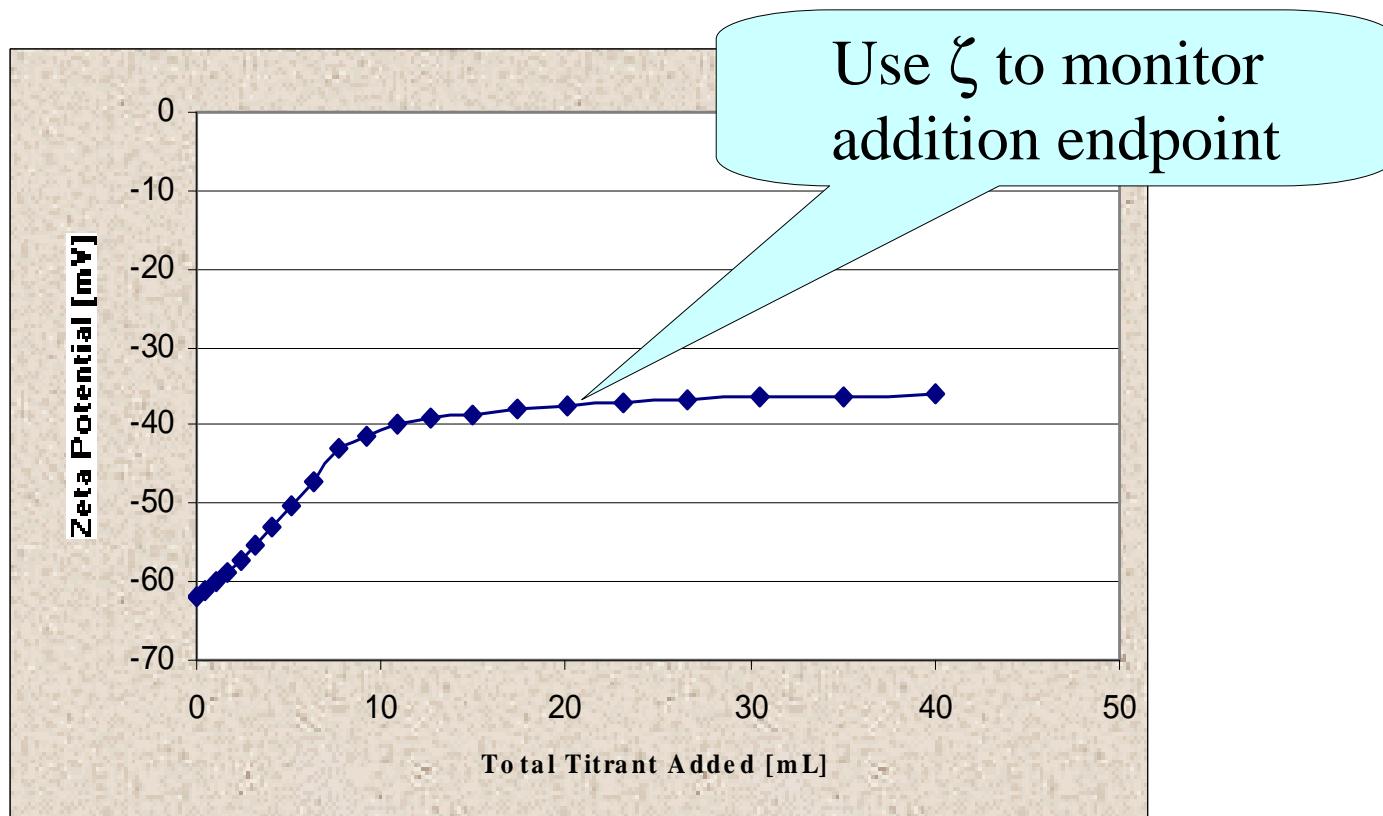
Optimizing additive dosages



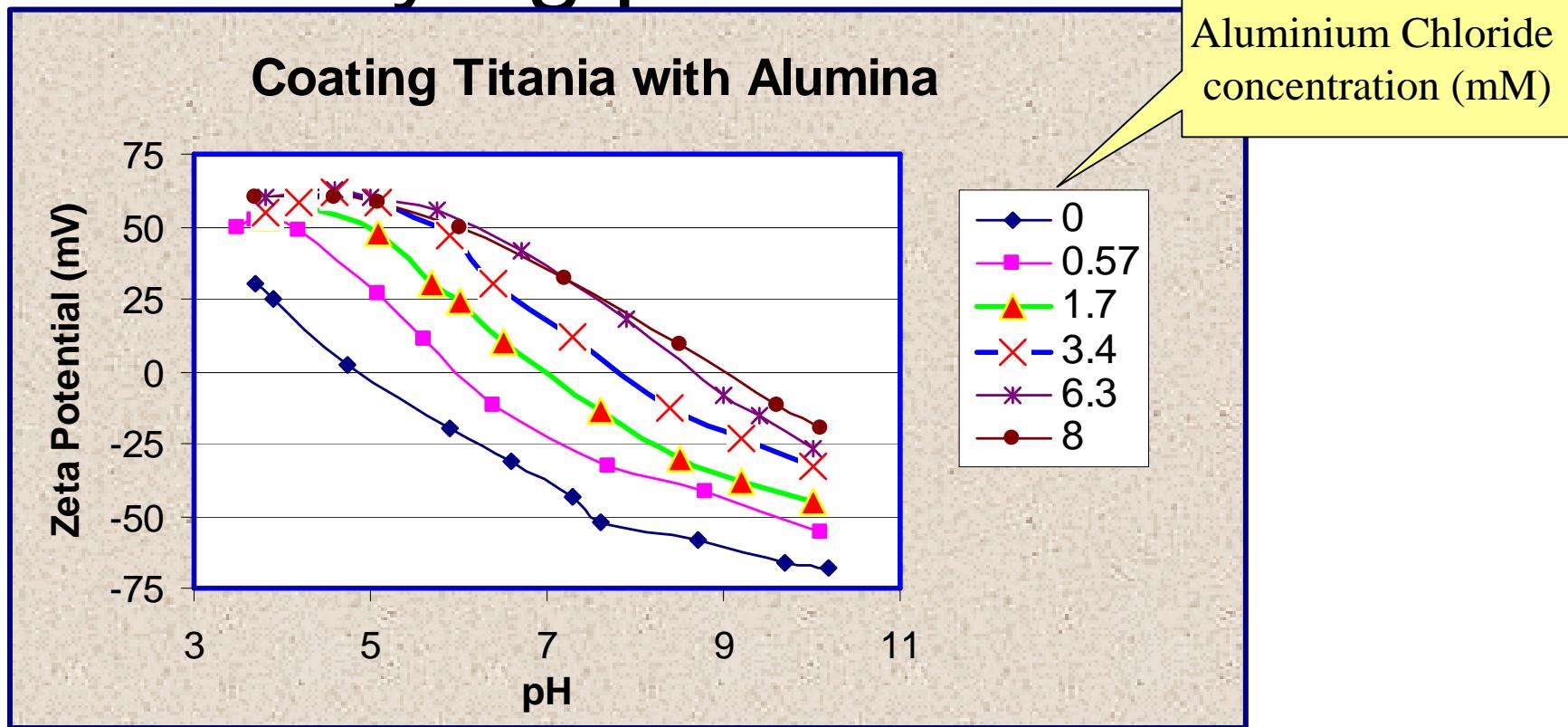
- Addition of Darvan C polyelectrolyte to Alumina as function of pH
- Zeta depends on pH and polyelectrolyte concentration
- When zeta depends on more than one parameter-manual titration would be very time consuming
- With the ZetaProbe, complete surface characterization can be completely rapidly

Monitoring non-ionic polymer adsorption

- Nonionic polymer on silica
- Zeta drops because hydrodynamic slipping plane moves further from particle surface



Studying particle coatings



- iep changes with alumina coating; hence, iep can be used to monitor surface coating

Summary

- The ZetaProbe is a fast and powerful tool for zeta potential measurements and surface chemistry characterization
- The ability to measure directly in concentrated samples ensures accurate zeta potential values
- Automated titrations provide enormous productivity advantage over traditional optical methods that require dilution

Dieletroforese

- Descoberta por Pohl (1950). Reviveu 50 anos depois, pela sua capacidade de manipular partículas e células.
- Movimento translacional da matéria neutra causado por efeitos de polarização em um campo elétrico não-uniforme.
 - Só é observado em campos não uniformes.
 - Não depende da polaridade do campo: pode ser observada em AC ou DC.
 - As partículas são atraídas para regiões de campo mais intenso quando sua permitividade é maior que a do meio em que estão suspensas. Quando a permitividade do meio excede a das partículas, estas vão para região de campo mais baixo.
 - É mais facilmente observada em partículas com diâmetro entre 1 to 1000 μm . Acima de 1000 μm , predomina a gravidade; abaixo de 1 μm , predomina o movimento Browniano.
- Fenômenos associados: eletrorotação e onda viajante.

Separação sem canal de biopartículas em um chip eletrônico através de dieletroforese.

Classificação:

C12N 13/00: Tratamento de microorganismos ou enzimas com energia elétrica ou ondular, por ex., magnetismo, ondas sônicas

Data do Depósito no INPI:

1999-01-26

Nome do Depositante:

Nanogen Inc. Sociedade Norte-Americana (US)

Nome do **Inventor**:

Jing Cheng , Edward L. Sheldon III , Lei Wu , James P. O'Connell ,
(Sou/Conheço o inventor)

Nome do Procurador:

Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

WO:

Data: 05/08/1999

Nanomotor dielétrico

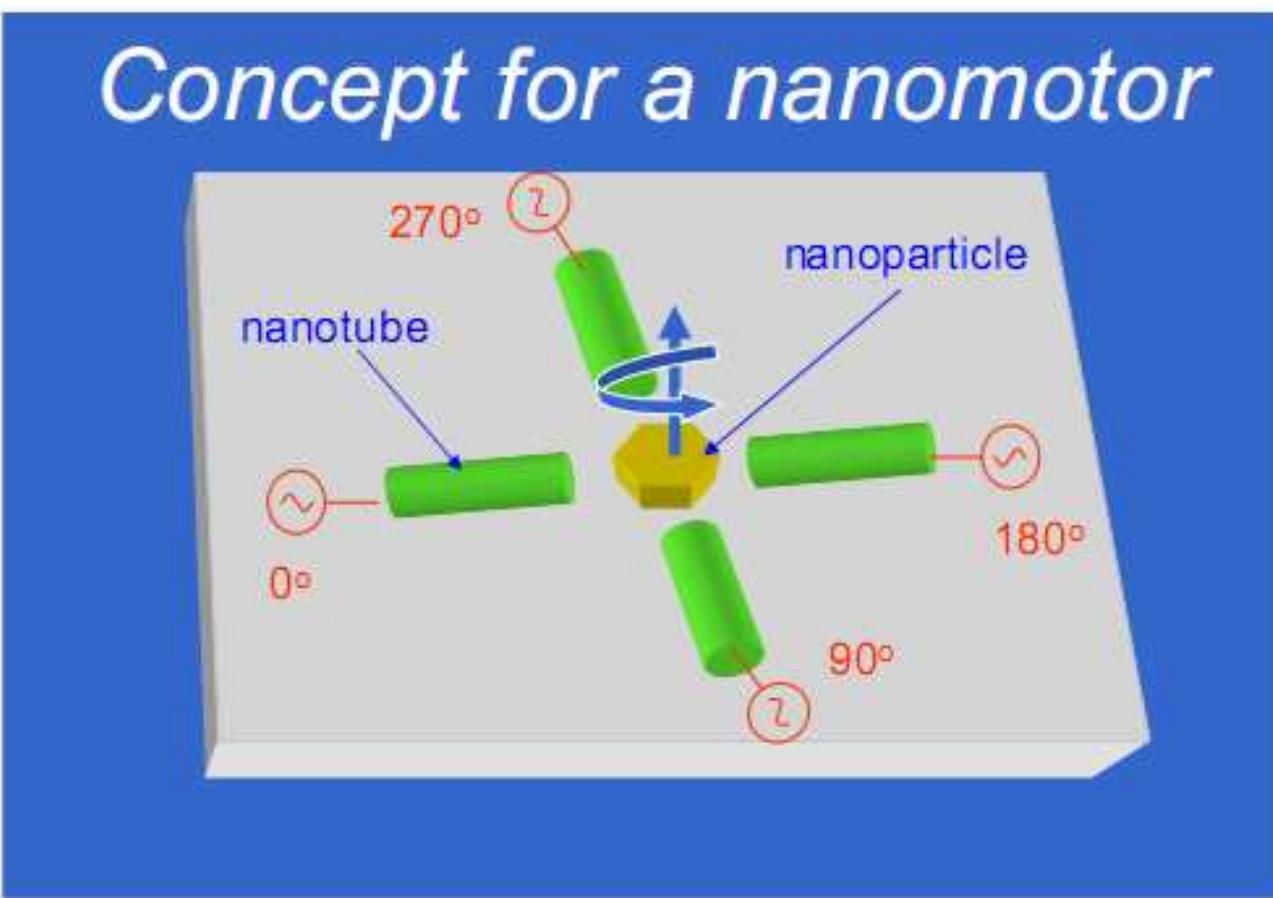


Fig. 7. Concept for a dielectric nanomotor. The electrodes are the stator, the nanoparticle in the center the rotor.

<http://nano.ece.uci.edu/papers/singlemolecule.pdf>