

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.

Eletrostática de Isolantes: um problema antigo e mal resolvido

by Harper:

"A crucial question for the explanation of the production of static charge is whether 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 when the material being charged is strictly an insulator."

Adrian G. Bailey, 2001

Formação de interfaces eletricamente carregadas

Mecanismos

Diferença nas funções de trabalho das fases

Ionização de grupos superficiais

Adsorção diferencial de íons

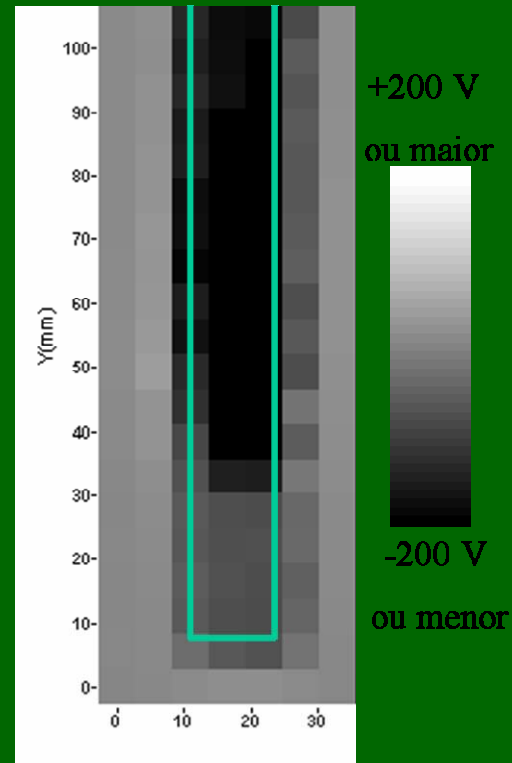
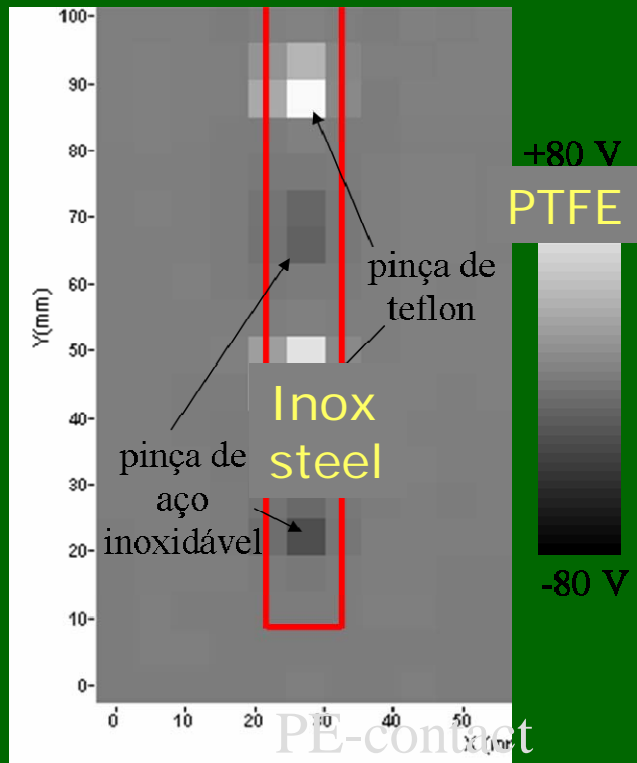
Dissolução diferencial de íons

- Many contradictory data for insulator charging exist in the literature.
- These range from the classic imprecise and variable versions of the "Triboelectric Series" through to carefully controlled experiments which show completely opposite results.
- Cases cited by Schein where three different studies show Teflon charging positively, negatively and not at all when contacted with gold.
 - Castle, J. *Electrostatics* 40-41 (1997) 13-20
 - L.B.Schein, *Electrophotography and Development Physics*, Springer, 1996

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.**

Contact and piezo-gun charging



PP under negative ions



Eletricidade ao nosso redor (cont.)

- 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 de qualquer estudante, 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

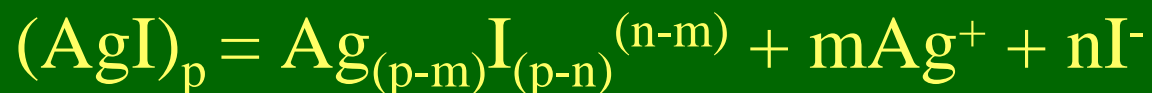
- A adsorção pode ser tão intensa e específica que termina por vencer a contribuição eletrostática:
 - íons Ba^{2+} adsorvem em hematita, mesmo em um pH tal que as partículas tenham carga positiva
 - partículas de óleo (hidrocarboneto) em água são negativas, porque a adsorção de íons hidroxila é mais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

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.

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 provocam 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 globalmente *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 :

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

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

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

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:

$$n_i = n_i^0 \exp (-w_i/kT) \quad \text{onde} \quad w_i = z_i e \psi$$

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.

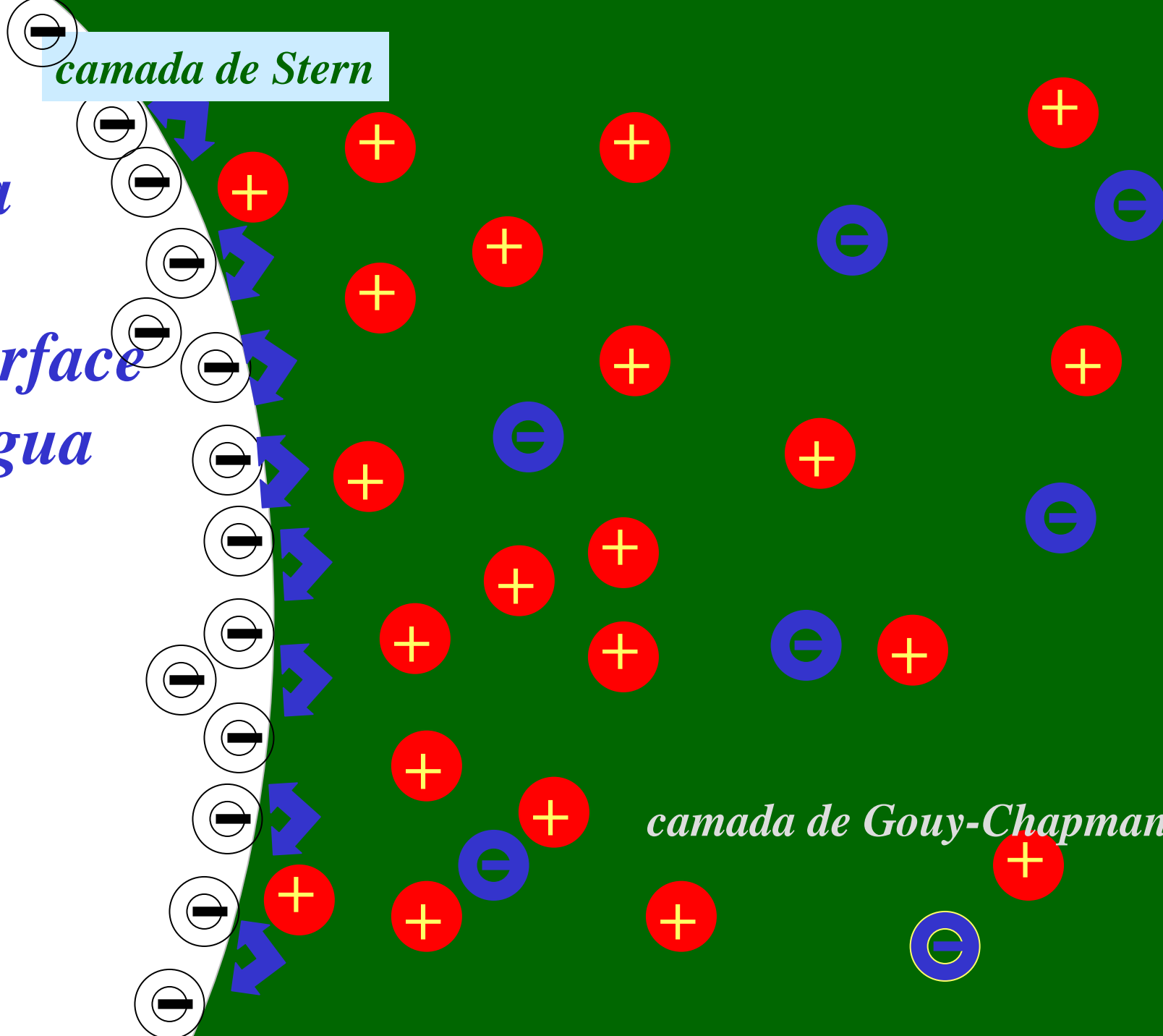
Equação PB: casos-limites

$$\psi = \psi_o \exp (-\kappa x) \text{ (quando } \psi_o < 26 \text{ mV)}$$

- κ tem dimensões de (comprimento⁻¹) e é a constante de decaimento exponencial do potencial elétrico. Por isso, $1/\kappa$ é chamado de "espessura da dupla camada".
- A magnitude de κ é dada por:

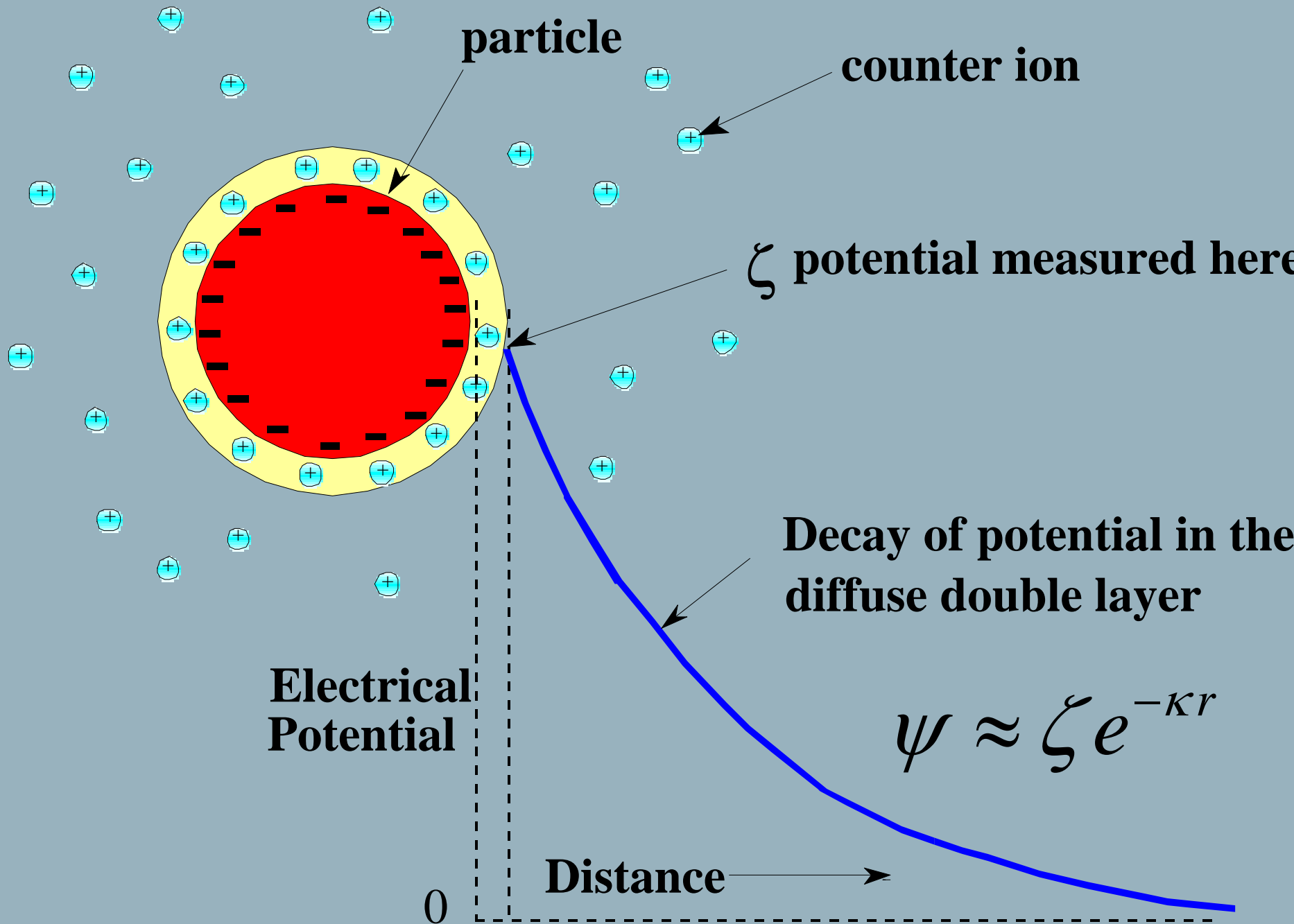
$$\kappa = (e^2 \sum n_i^o z_i^2 / \epsilon kT)^{1/2}$$

*Dupla
camada
elétrica
em interface
látex-água*



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-íons de sódio ou potássio estão na superfície.
 - Por outro lado, partículas de látex em água migram em direção a um eletrodo positivo, isto é, elas apresentam uma carga global negativa.



Espessura da dupla camada (caso-limite)

- A espessura da dupla camada κ^{-1} é dada por:

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

onde c é a concentração de eletrólito em mM

Portanto $\kappa^{-1} = 10$ nm em sal 1mM e 1nm em sal 100mM.

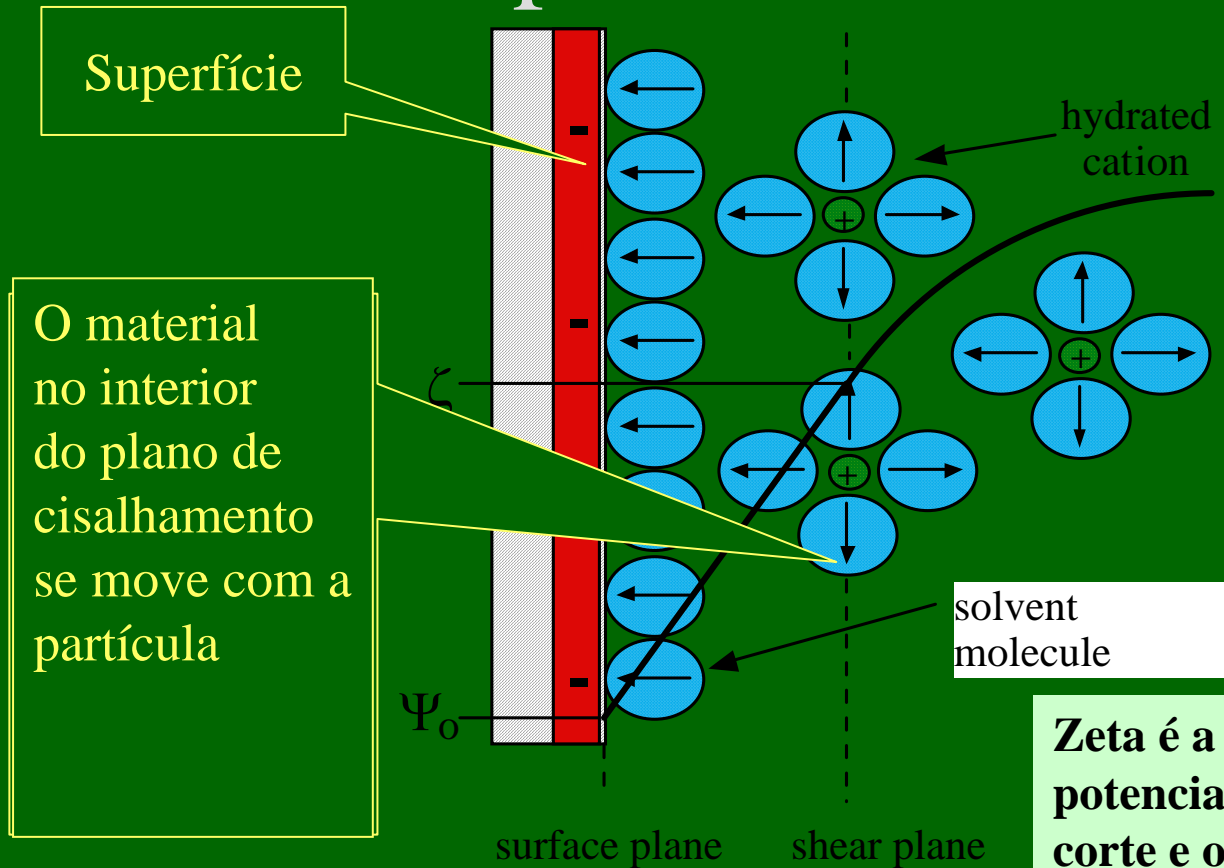
Superfície de cisalhamento

- 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*.
- $u_E = (2\varepsilon\zeta/3\eta) f(\kappa a)$ é uma expressão geral, devida a Henry;
- $u_E = \varepsilon\zeta/\eta$ é a equação de Smoluchowski, válida quando κa é muito grande (força iônica significativa e partículas muito grandes); $u_E = 2\varepsilon\zeta/3\eta$ é a equação de Hückel, válida quando κa é muito pequeno, isto é, pequena força iônica e partículas muito pequenas.

O potencial zeta ζ



Zeta é a diferença de potencial entre o plano de corte e o seio do eletrólito.

A importância do potencial ζ

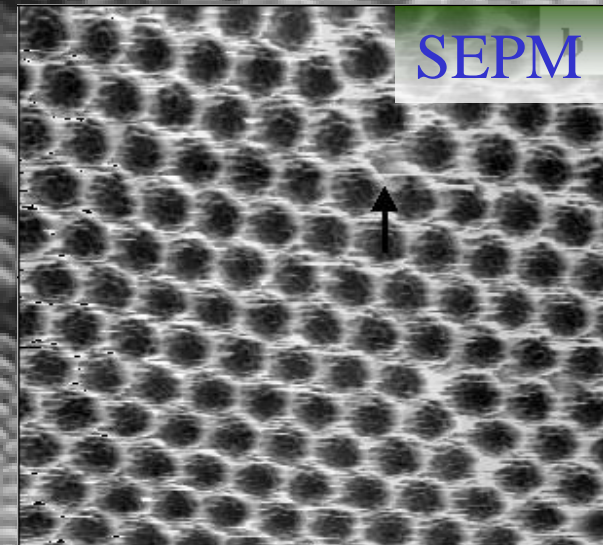
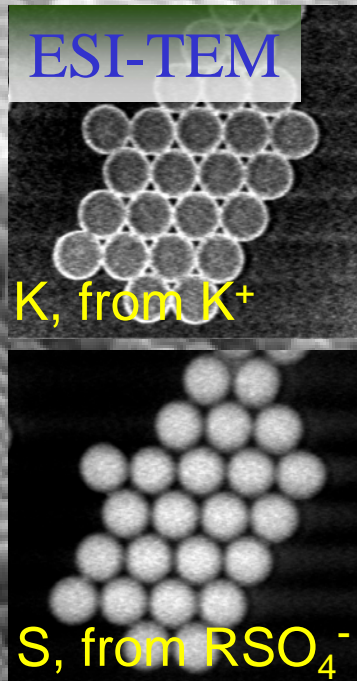
- Potencial zeta afeta
 - reologia
 - filtração/remoção de água
 - shelf life
 - estabilidade coloidal
 - e zeta é um parâmetro que informa sobre a química da superfície (por exemplo, o tipo de revestimento da superfície)

Dupla camada elétrica

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

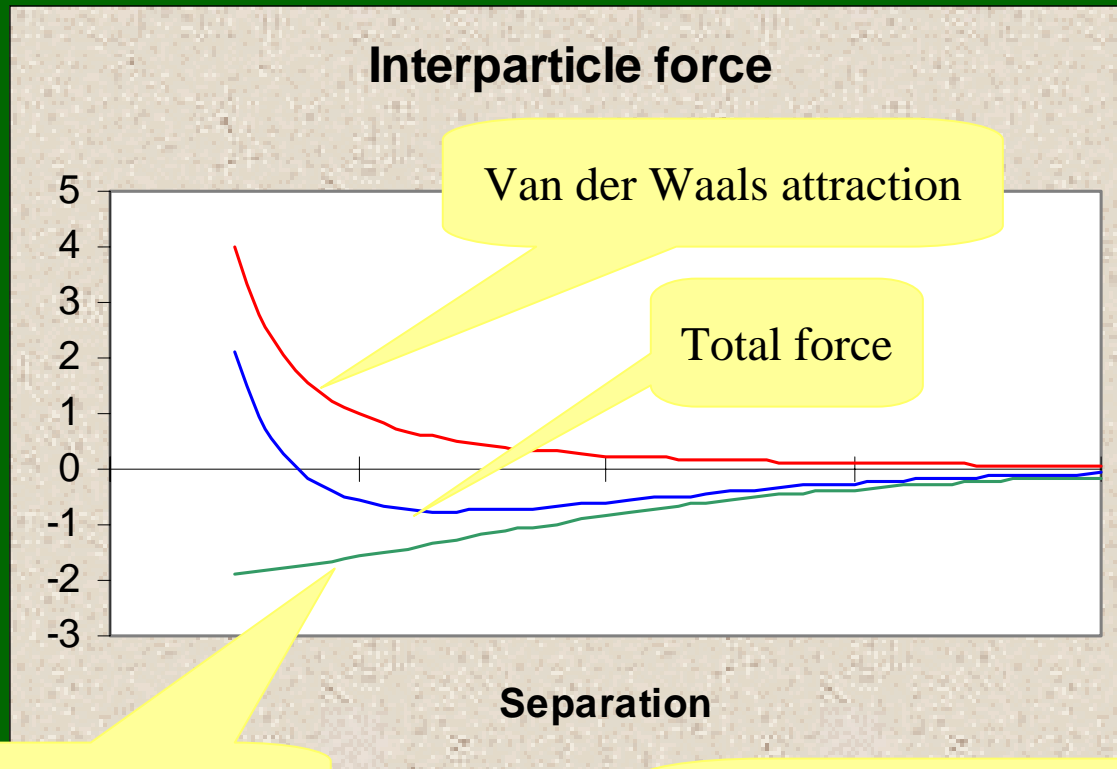
- uma parte dos contra-ions se encontra fortemente ligada à superfície;
- há moléculas de água imobilizadas junto à superfície, orientadas segundo seus dipolos;
- moléculas de outros solutos, iônicos ou não, podem estar também fortemente adsorvidas, seja devido a interações dipolares, seja devido a ligações 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.

Látex seco: caroço negativo (sulfato) e casca positiva (potássio)



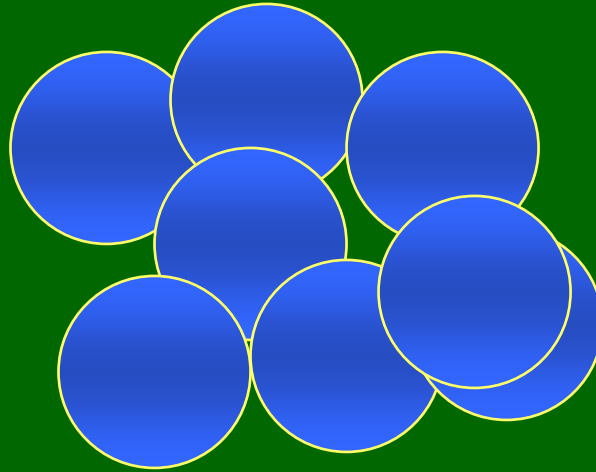
1 μm

Força entre partículas depende de ζ



Electrical repulsion $\propto \zeta^2$

If ζ is high, particles remain dispersed



Se ζ é muito pequeno ($< 25\text{mV}$), as partículas floculam...

Isto afeta:

- Propriedades de armazenagem

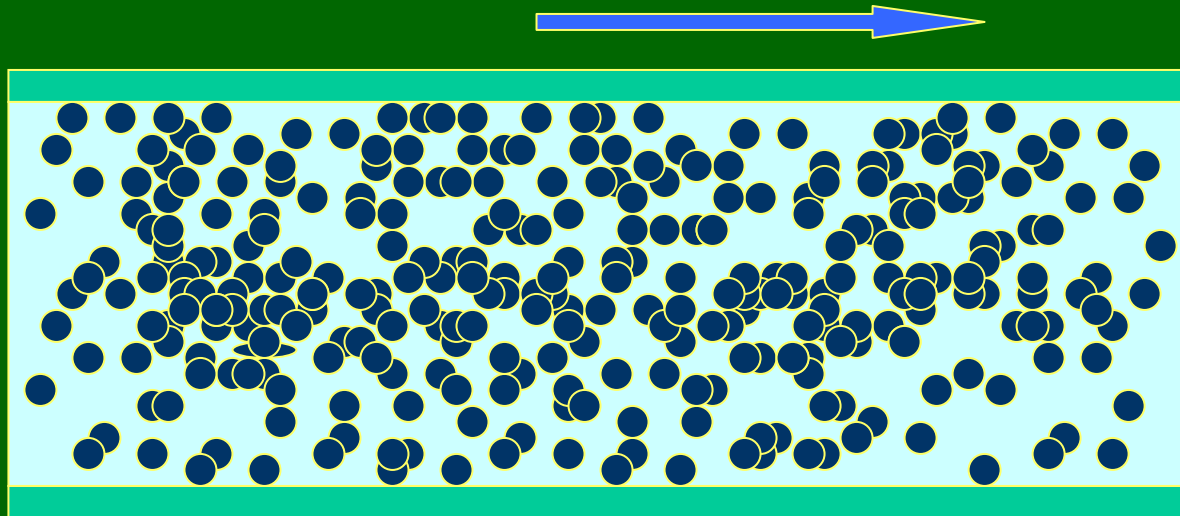


Estrutura de flocos abertos
Facilmente redispersa



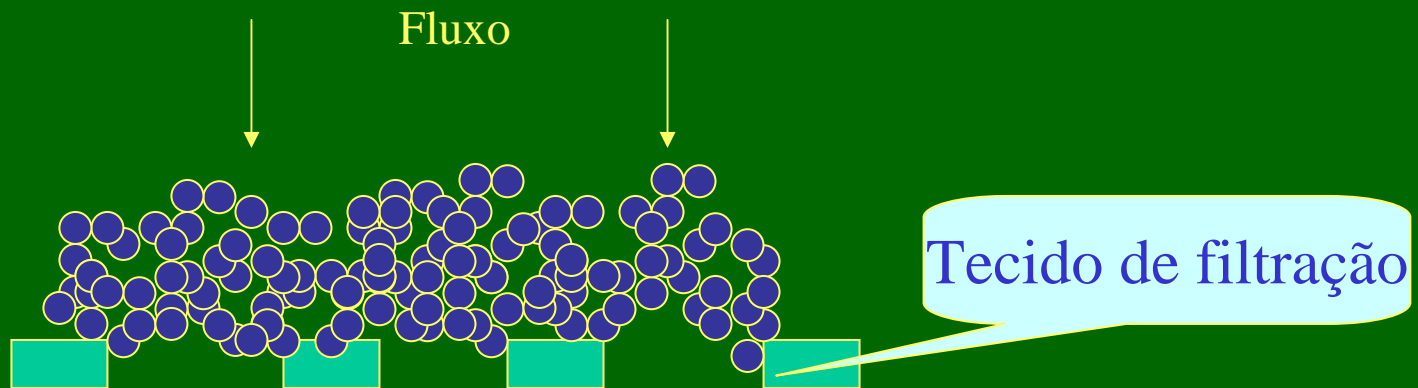
Estrutura densa
Difícil de redispersar

- **Reologia:**

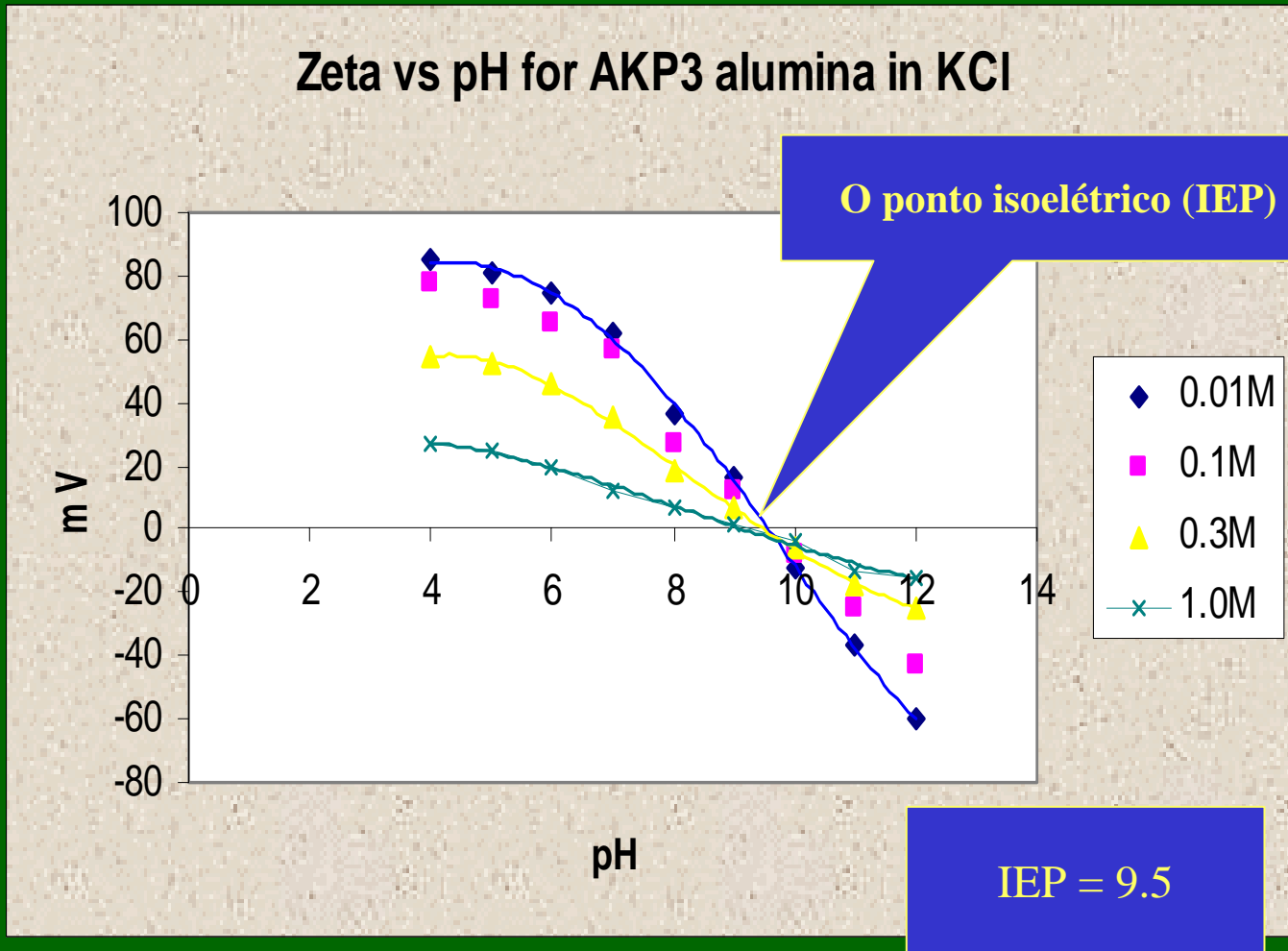


- Partículas formam redes elásticas

- A porosidade e resistência dos flocos afeta a velocidade de filtração e de remoção de água



Controlando o potencial zeta



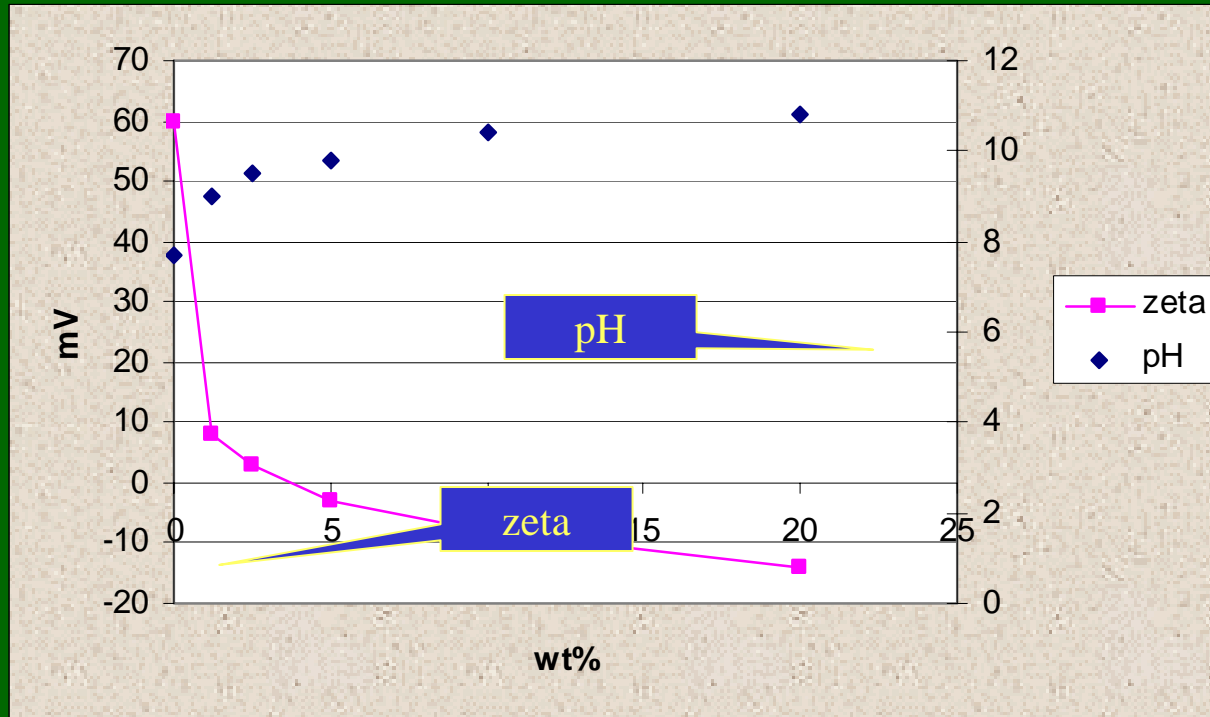
- Zeta depende de pH, eletrólito, concentração, tensoativo, polieletrólito...

O problema da diluição

- Muitos equipamentos requerem dispersões diluídas
- Muitas amostras têm de ser drasticamente diluídas, o que pode alterar o potencial zeta.

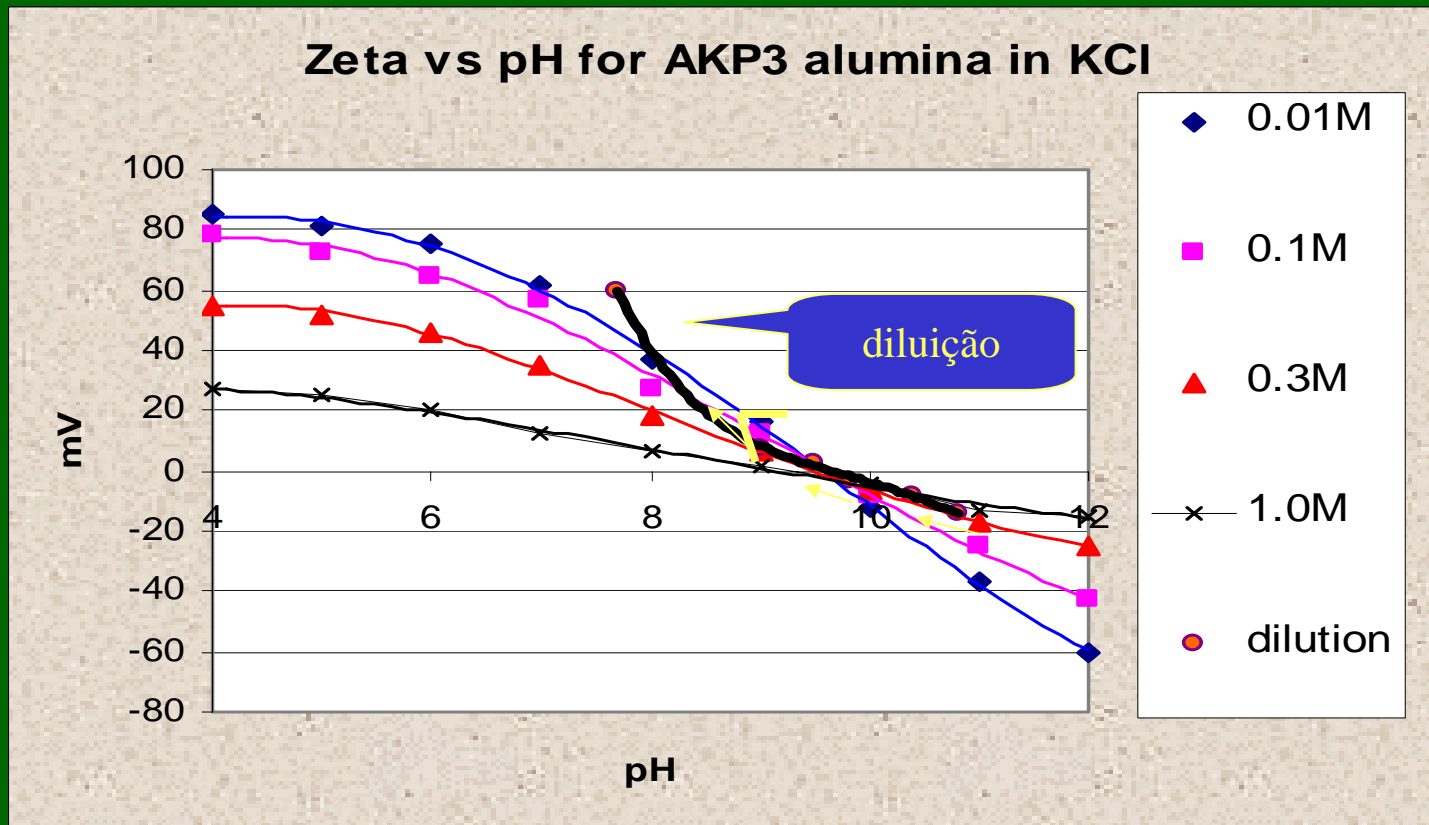
O problema da diluição

- Exemplo: alumina diluída com DDI

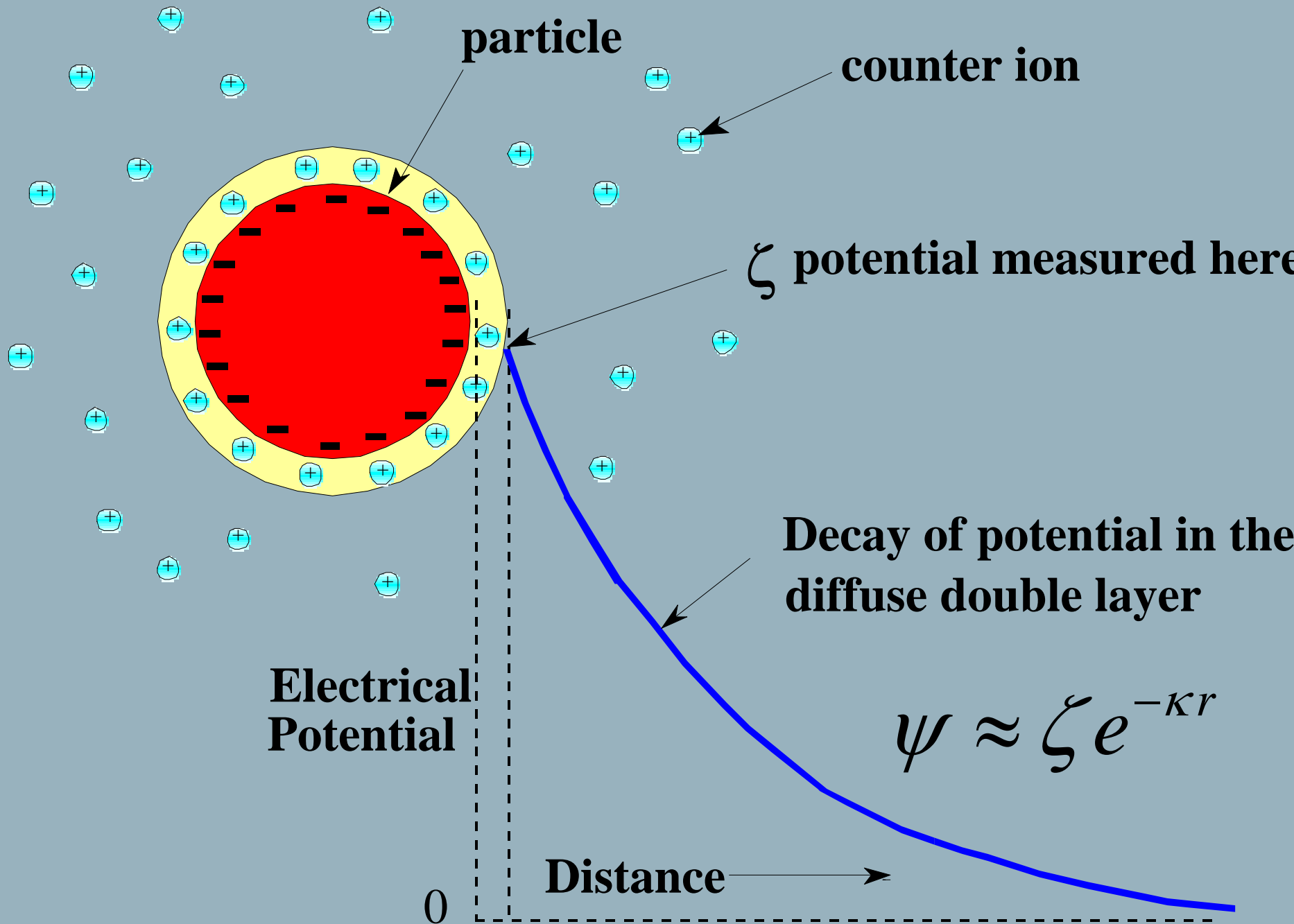


Zeta muda de -15 até +60 mV.

Por que zeta mudou?

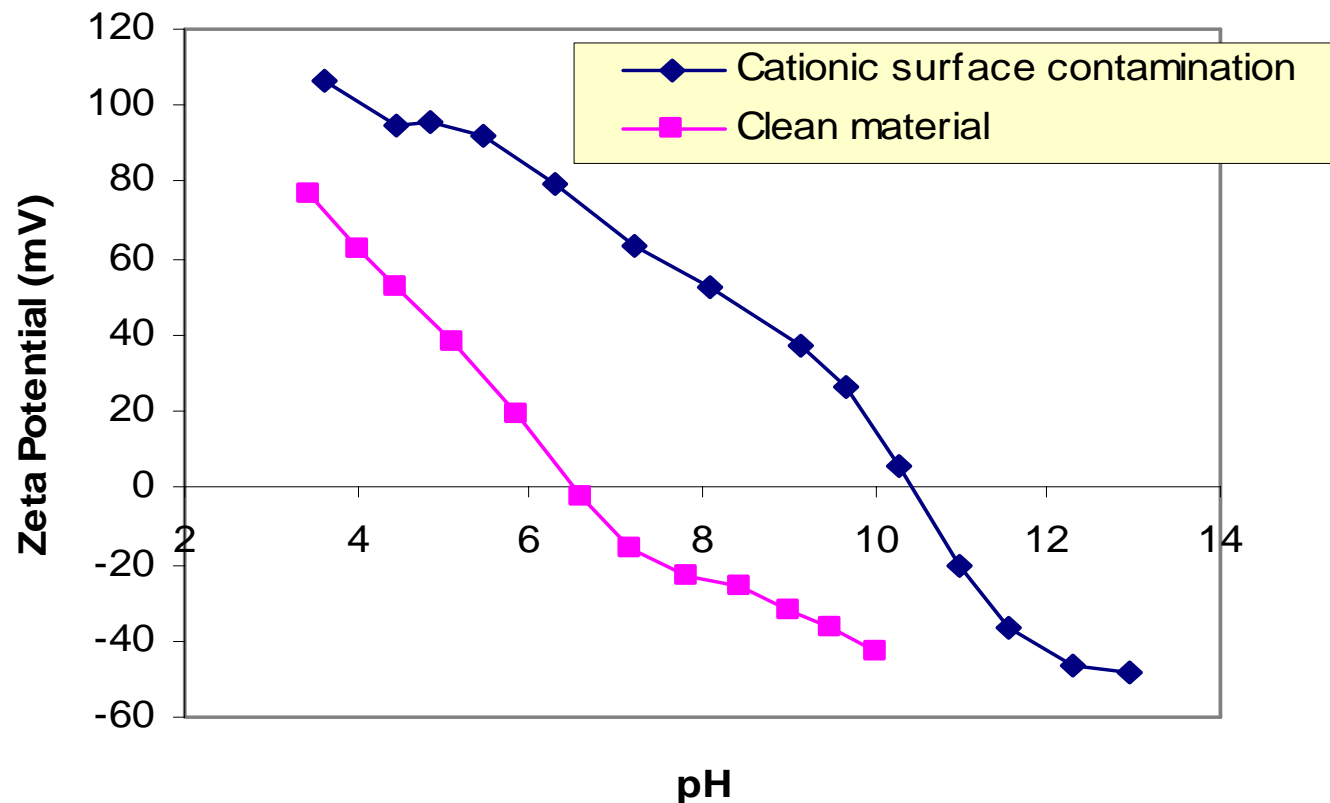


- Porque o pH e a força iônica mudaram.



- Amostras muito diluídas são facilmente contaminadas com tensoativos

Effect of contamination on
zeta potential & IEP of Ceria Samples



Determinação de potencial zeta

- Microeletroforese

- Determinação de velocidade de migração das partículas no campo elétrico

- Observação visual (ou vídeo)
 - Efeito Doppler

- Cálculo da mobilidade

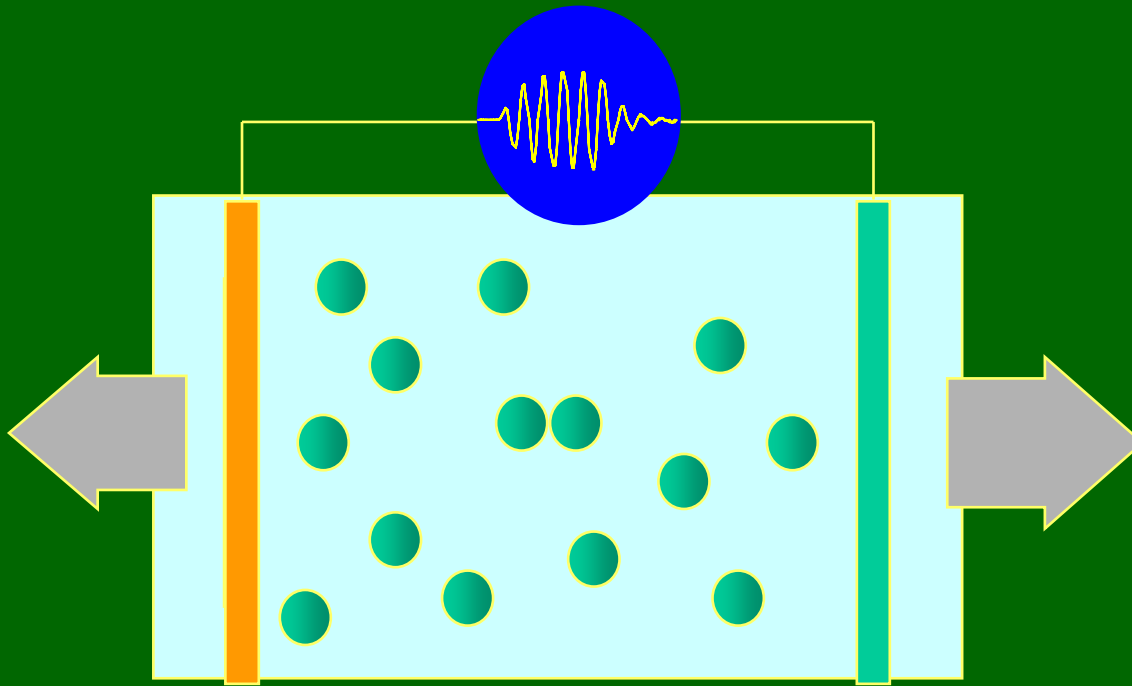
- $u = v/E$
 - κa é muito grande: $u = \varepsilon \xi / \eta$ (limite de Smoluchowski)
 - $\kappa a \ll 1$: $u = 2\varepsilon \xi / 3\eta$ (limite de Hückel)
 - Em geral: $u = 2\varepsilon \xi / 3\eta f(\kappa a, \xi)$ (Henry)
 - Wiersema, Loeb, Overbeek, JCIS 1966)

Medindo sem diluição

- Técnicas que determinam zeta e tamanho de partículas
 - Eletroacústica
 - Atenuação de ultrassom

O Efeito Eletroacústico

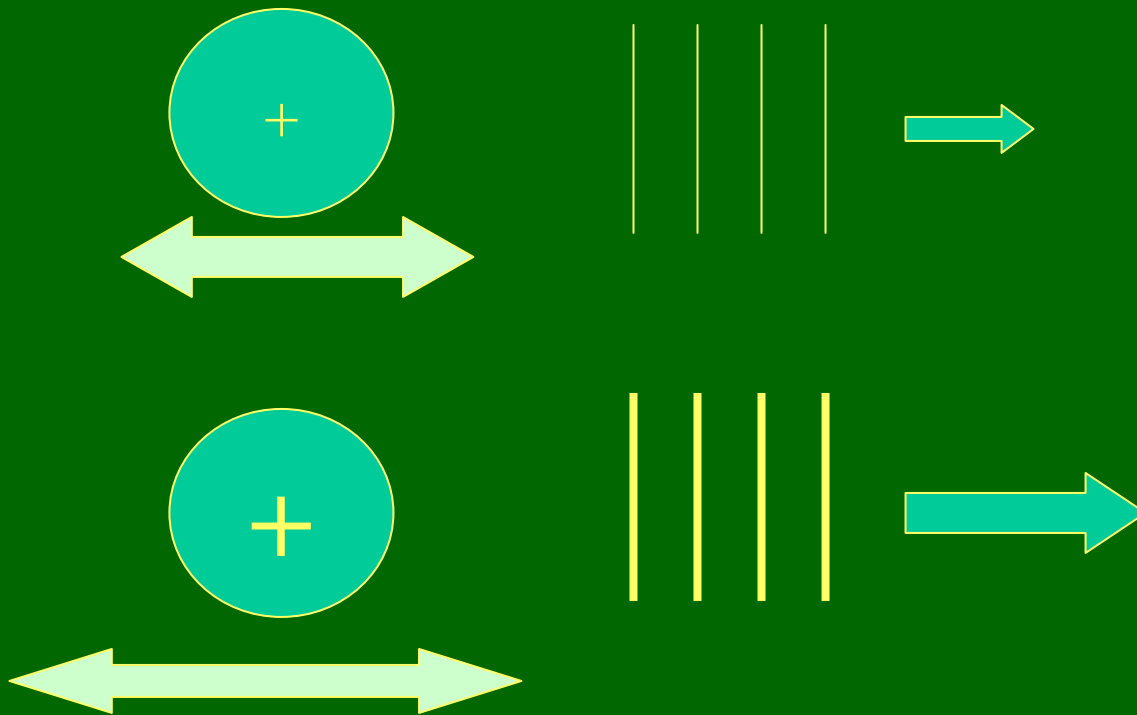
Aplica-se AC à amostra e gera-se uma onda acústica



O som se propaga
além da dispersão

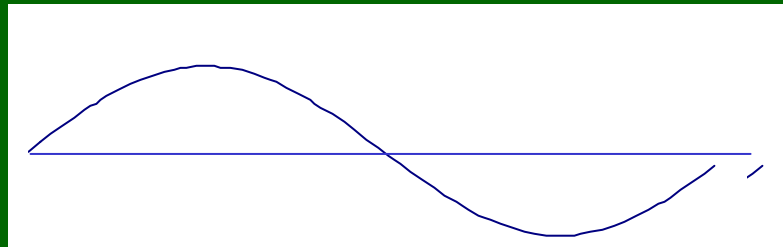
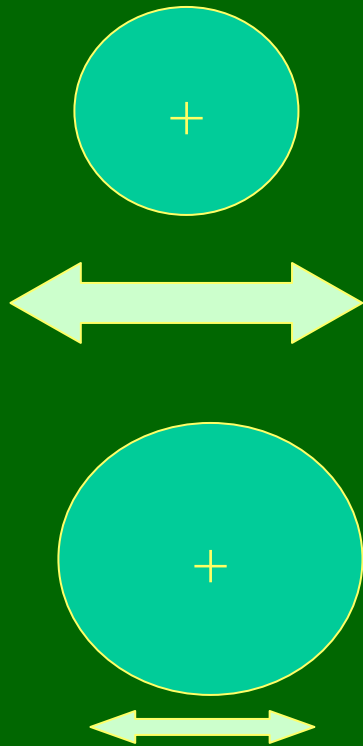
Ultrassom é medido, fornece zeta e diâmetro

Qual é a conexão entre zeta e som?

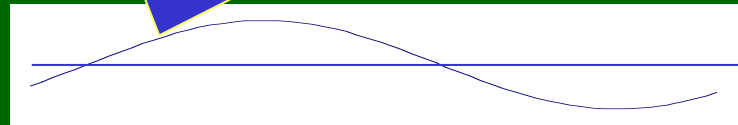


Quanto maior for ζ , mais rápido é o movimento das partículas e mais intenso é o som

Por que ESA depende do tamanho?



A partícula maior tem inércia maior e não pode acompanhar o AC

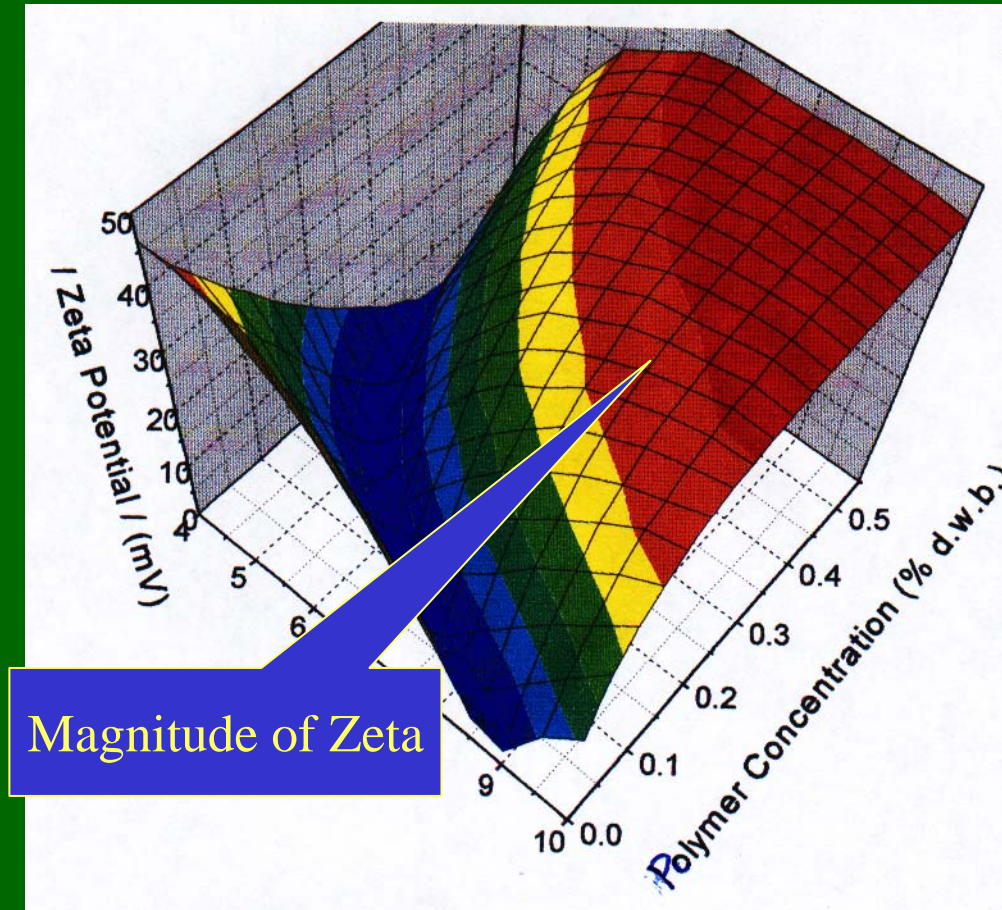


A defasagem em ESA depende do tamanho da partícula

Também há métodos baseados na *atenuação* do som pela dispersão.

Controle de aditivos

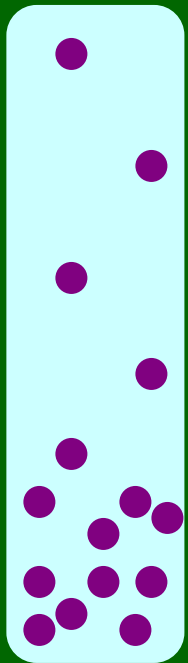
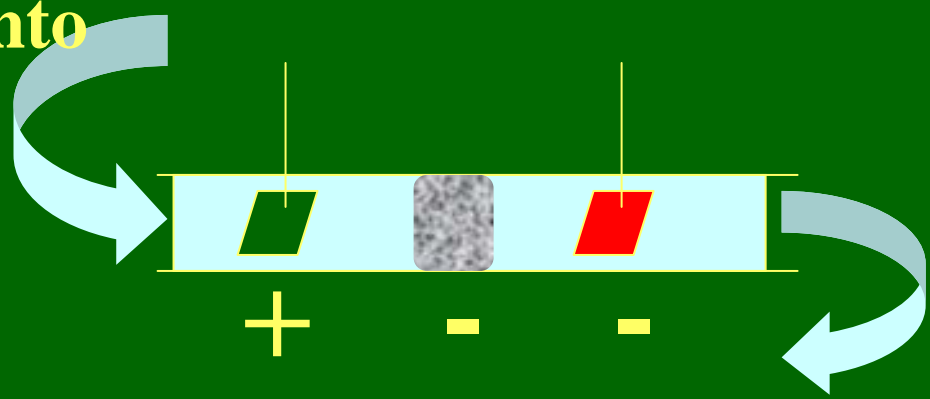
- Adição de PAA à alumina, em função do pH
- Titulação automática



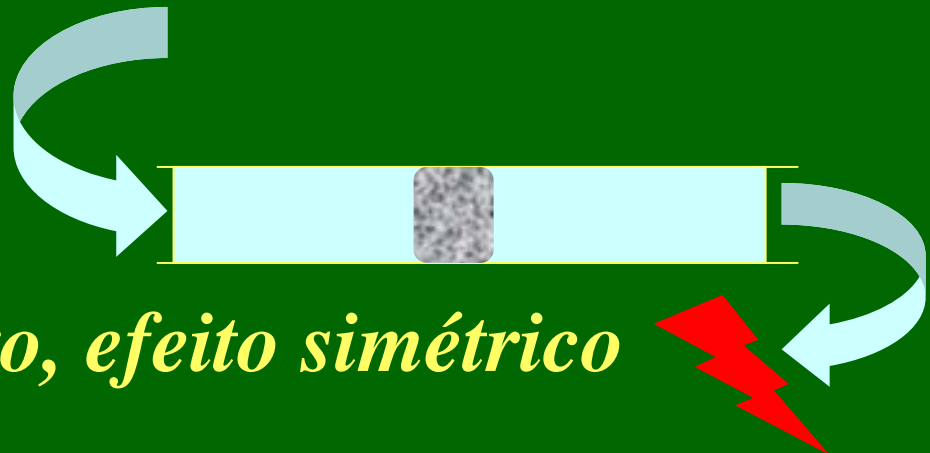
Outros fenômenos eletrocinéticos (além da eletroforese)

- Eletro-osmose
- Eletrodecantação
- Potencial de sedimentação
- Potencial de escoamento
- Potencial de junção (?)
- Triboeletricidade (?)
- Dieletroforese

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