



LEANDRA PEREIRA DOS SANTOS

**ELETRIZAÇÃO DE LÍQUIDOS E SÓLIDOS: EXCESSOS DE
CARGA E EFEITO SOBRE AS PROPRIEDADES DE
SUPERFÍCIE.**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LEANDRA PEREIRA DOS SANTOS

**ELETRIZAÇÃO DE LÍQUIDOS E SÓLIDOS: EXCESSOS DE
CARGA E EFEITO SOBRE AS PROPRIEDADES DE
SUPERFÍCIE.**

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM
CIÊNCIAS.**

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida por Leandra Pereira dos Santos, e orientada pelo Prof. Dr. Fernando Galembeck.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Sa59e Santos, Leandra Pereira dos (1985-).
Eletrização de líquidos e sólidos: excessos de carga e
efeito sobre as propriedades de superfície / Leandra
Pereira dos Santos. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Fernando Galembeck.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Eletrostática. 2. Instabilidade de Rayleigh. 3.
Eletrização por corona. 4. Tensão superficial. 5. Injeção
bipolar de carga. I. Galembeck, Fernando. II.
Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Liquid and solids charging: charge excess and surface properties effect

Palavras-chave em inglês:

Electrostatic
Rayleigh instability
Corona charging
Surface tension
Bipolar charge injection

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Fernando Galembeck [Orientador]
Edvani Curti Muniz
Paulo Teng An Sumodjo
Celso Aparecido Bertran
Italo Odone Mazali

Data de defesa: 20/09/2013

Programa de pós-graduação: Química

Dedico esta tese à minha filha Victória, que me contagia com sua alegria, inocência, doçura e amor tornando meus dias mais preciosos.

"Nascemos para manifestar a glória do Universo que está dentro de nós. Não está apenas em um de nós: está em todos nós. E conforme deixamos nossa própria luz brilhar, inconscientemente damos às outras pessoas permissão para fazer o mesmo. E conforme nos libertamos do nosso medo, nossa presença, automaticamente, libera os outros. " **(Nelson Mandela)**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram pessoalmente ou cientificamente para a realização deste trabalho.

Ao professor Fernando, pela motivação, pela orientação, pelo seu exemplo como pesquisador e pela sua valiosa experiência científica.

À CPG, aos técnicos e funcionários do IQ-Unicamp, pela ajuda em assuntos diversos.

Ao CNPQ, pela bolsa de doutorado.

Aos técnicos do laboratório Ana, Douglas e Maria do Carmo pela paciência e disposição em ajudar resolver todos os tipos de problemas.

Aos amigos do grupo, Cristiane, Juliana, Kelly, Lucimara, Lia, Rubia e Thiago pela amizade, pelas preciosas discussões e sugestões sobre o trabalho. Em especial, à Telma, Lia e Juliana pela valiosa colaboração no trabalho de pesquisa.

Ao querido André e minha adorada Victória, pelo amor, pela paciência, apoio e compreensão.

Aos meus amados pais, irmãos e familiares, pelo amor, pelos conselhos e pelo apoio.

Aos meus amigos especiais, Aline, Cris, Damila, Kelly, Lucimara, Lia e Thiago por tudo o que dividimos em todos esses anos de companheirismo e amizade.

A Deus, que nos permite sonhar e realizar nossos sonhos.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Leandra Pereira dos Santos

Brasileira, nascida em Tupã em 29/11/1985

e-mail: leasantos@iqm.unicamp.br

Formação Acadêmica

2009-2013 Doutorado em Química.

Universidade Estadual de Campinas Campinas-SP, Brasil.

Tese: Eletrização de Líquidos e Sólidos: Excessos de Carga e Efeito sobre as Propriedades de Superfície.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck

2007-2009 Mestrado em Química.

Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, Brasil.

Dissertação: Caracterização Química e Avaliação das Propriedades Antioxidantes de Diferentes Variedades de Uva.

Orientador: Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer

2003-2006 Bacharelado em Química.

Universidade Estadual de Maringá. Maringá-PR, Brasil.

Áreas de pesquisa que possui experiência

Eletrização de dielétricos, Modificação de superfícies, Tensão superficial, Electrospray, Descarga corona, Química e análise de alimentos, Cromatografia gasosa, Cromatografia líquida de alta eficiência.

Produção bibliográfica:

Artigos completos publicados em periódicos

1. Santos, L. P.; Bernardes, J. S.; Galembeck, F. Corona-treated Polyethylene Films are Macroscopic Charge Bilayers. *Langmuir* **2013**, 29, 892-901.
2. Santos, L. P.; Ducati, T. R. D.; Balestrin, L. B. S.; Galembeck, F. Water with Excess Electric Charge. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 11226-11232.
3. Santos, L. P.; Moraes, D. R.; Souza, N. E.; Cottica, S. M.; Boroski, M.; Visentainer, J. V. Phenolic Compounds and Fatty Acids in Different Parts of Vitis Labrusca e Vitis Vinifera Grapes. *Food Research International* **2011**, 44, 1414-1418.
4. Santos, L. P.; Ducati, T. R. D.; Balestrin, L. B. S.; Galembeck, F. Non-electroneutral Water has a Lower Surface Tension than Neutral Water. *Abstracts of papers of 241 st ACS National Meeting and Exposit* **2011**,

Total de artigos publicados

7 artigos em revistas internacionais e nacionais

Trabalhos mais recentes apresentados em congressos científicos

1. Santos, L. P.; Bernardes, J. S.; Galembeck, F. Polyethylene Surface Corona Charging without Oxidation. IUPAC MACRO 2012-World Polymer Congress, 2012, Blacksburg-VA.

Total de trabalhos publicados em anais de eventos

10 internacionais e 11 nacionais

Eletrização de Líquidos e Sólidos: Excessos de Carga e Efeito sobre as Propriedades de Superfície.

Resumo

Nesta tese, investigou-se a eletrização e os mecanismos de acúmulo de carga em gotas de água e filmes de polietileno, bem como, avaliou-se o efeito das cargas elétricas em algumas propriedades desses materiais. A eletrização de água foi realizada de duas formas: pelo contato com uma superfície metálica polarizada ou expondo as gotas de água a um potencial eletrostático criado através do ar por um eletrodo sem contato. Em ambos os casos, observou-se que a água adquire excesso de cargas e que o valor detectado excede o limite de Rayleigh em algumas dezenas. Verificou-se que a presença de cargas em gotas de água leva à diminuição de sua tensão superficial e ao aumento espontâneo de sua área, por outro lado, não foi observada mudança na sua densidade. O reconhecimento desses fatos deve contribuir para uma maior compreensão de vários fenômenos eletrostáticos que ocorrem na presença de água em estado líquido ou adsorvida. A superfície superior e inferior de filmes de polietileno expostos à descarga corona adquire potenciais elevados e opostos formando um filme dipolar. No entanto, a molhabilidade, a composição química e a rugosidade das duas superfícies são bastante diferentes. Enquanto a superfície superior é modificada pelo tratamento corona, a superfície inferior, apesar de se tornar eletrizada, permanece inalterada após o tratamento. Estes resultados mostram que a eletrização da superfície voltada para o eletrodo corona ocorre por um processo diferente da superfície oposta. A eletrização da superfície inferior durante o processo corona abre possibilidades para aplicações onde seja desejável ter um filme eletrizado, porém sem modificar as características originais da superfície.

Charging of Liquid and Solids: Charge Excess and its Effects on Surface Properties.

Abstract

In this thesis, we investigated charging process and the mechanism of charge build-up in water droplets and polyethylene films as well. We evaluated the effect of electrical charges on some properties of these materials. Charging of water drops was done using two different methods by: contacting an electrified metal or exposing water to the electrostatic potential created through air by a noncontacting biased electrode. In both cases, water drops acquire net electric charge and its value exceeds the Rayleigh limit in a few tens. It was verified that the presence of charges in water droplets leads to reduced surface tension and increased spontaneous its area, but there was no change in density. Recognition of these facts should contribute to further understanding of various electrostatic phenomena taking place in the presence of liquid or adsorbed water. Top and bottom surfaces of polyethylene (PE) films exposed to corona discharge display large and opposite electrostatic potentials, forming an electric bilayer. However, water wetting, chemical composition and roughness of the two surfaces are quite different. While the top surface is modified by corona treatment, the bottom surface is charged but remains unchanged after treatment. These results show that poling the surface closer to the corona electrode triggers another but different charge build-up process at the opposite surface. Charging of the bottom surface during corona opens possibilities for applications where it is desirable to have a polymer film charged, but without modifying the original characteristics of the surface.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	XXIII
LISTA DE TABELAS.....	XXV
LISTA DE FIGURAS	XXVII
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 DIVISÃO DA TESE.	1
1.2 A ELETROSTÁTICA: DAS ORIGENS AO CONHECIMENTO ATUAL.	2
1.3 PORTADORES DE CARGA EM ISOLANTES E MECANISMO DE ELETRIZAÇÃO POR CONTATO.....	5
<i>1.3.1 Eletrização por elétrons.</i>	<i>7</i>
<i>1.3.2 Eletrização por íons.</i>	<i>10</i>
<i>1.3.3 Eletrização pela transferência de material.....</i>	<i>12</i>
1.4 O PAPEL DA ÁGUA NA ELETRIZAÇÃO DE MATERIAIS.	13
1.5 ELETRIZAÇÃO DE LÍQUIDOS.....	17
1.6 DESCARGA CORONA.	21
1.7 INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS UTILIZADOS.....	26
<i>1.7.1 Propriedades elétricas.</i>	<i>26</i>
1.7.1.1 Varredura do potencial eletrostático.	26
1.7.1.2 Determinação de carga: o método do copo de Faraday.	28
<i>1.7.2 Propriedades de superfície.....</i>	<i>29</i>
1.7.2.1 Tensão superficial.....	29
<i>1.7.3 Propriedades químicas e morfológicas.....</i>	<i>32</i>
1.7.3.1 Microscopia de força atômica: topografia e contraste de fase.	32

1.7.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X.....	34
CAPÍTULO 2. ELETRIZAÇÃO DE ÁGUA E EFEITO DAS CARGAS SOBRE SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	36
2.1 OBJETIVO.....	36
2.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	36
2.2.1 Amostras e procedimento experimental.....	36
2.2.2 Calibração dos instrumentos.....	39
2.2.2.1 Calibração da bomba de seringa.....	39
2.2.2.2 Calibração da fonte de alta tensão.....	40
2.2.3 Medidas de tensão superficial.....	41
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
2.3.1. Excesso de cargas na água.....	42
1.3.2. Mecanismo de eletrização das gotas de água.....	51
2.3.3 Efeito sobre a tensão superficial.....	53
2.3.4 Efeito sobre a densidade.....	58
2.3.5 Estabilidade da água eletrizada.....	59
2.3.6 Efeito do campo elétrico sobre as medidas de tensão superficial...	63
CAPITULO 3. ELETRIZAÇÃO DE PEBD POR DESCARGAS CORONA.....	65
3.1 OBJETIVO.....	65
3.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	65
3.2.1 Amostras e procedimento experimental.....	65
3.2.2 Caracterização das amostras eletrizadas por descarga corona.	68
3.2.2.1 Medidas de potencial eletrostático	68
3.2.2.2 Medidas e simulação de carga.....	68
3.2.2.3 Medidas de ângulo de contato	69

3.2.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X.....	70
3.2.2.5 Microscopia de contraste de fase	70
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
3.3.1 <i>Formação de dipolo macroscópico</i>	70
3.3.2 <i>Mudanças de molhabilidade</i>	83
3.3.3 <i>Extração dos componentes formados durante a descarga corona</i> ..	84
3.3.4 <i>Oxidação e formação de um padrão granular sobre a superfície</i> ...	88
3.3.5 <i>Portadores de carga na face inferior do filme de polietileno</i>	95
CAPÍTULO 4. CONCLUSÃO	98
REFERÊNCIAS	101

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM- Microscopia de força atômica

ATR- Refletância total atenuada

CCD- Dispositivo de carga acoplada

KFM- Microscopia de força Kelvin

MIT- Instituto de tecnologia de Massachusetts

PE- Polietileno

PEBD- Polietileno de baixa densidade

PMMA- Polimetilmetacrilato

PS- Poliestireno

PTFE- Politetrafluoretileno

XPS- Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Carga acumulada em cada etapa extraída da Figura 8a.45

Tabela 2. Ângulo de contato medido sobre as faces superior e inferior dos filmes de polietileno tratados por descarga corona positiva e negativa.....84

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema de um capacitor de placas paralelas. V_1 é a diferença de potencial entre o eletrodo e o terra, V_2 é a diferença de potencial entre a superfície a ser analisada e o terra, V é a diferença de potencial entre o eletrodo e a amostra, D é a distância entre a superfície analisada e o eletrodo e A é a área do eletrodo.....28
- Figura 2. Arranjo esquemático de um copo de Faraday e do processo pelo qual o aparato mede a carga de um objeto eletrizado.29
- Figura 3. Arranjo esquemático ilustrando as interações que ocorrem com moléculas presentes na superfície e no interior de um líquido.30
- Figura 4. Arranjo esquemático do funcionamento de um aparelho de XPS....35
- Figura 5. Arranjo esquemático do aparato experimental usado para produzir gotas de água eletrizadas (a) pelo contato com uma superfície metálica polarizada (b) e por indução de cargas elétricas em uma gota de água neutra formada em uma agulha metálica aterrada.37
- Figura 6. Arranjo esquemático mostrando o experimento utilizado para calibrar a fonte de alta tensão.....40
- Figura 7. Fotografia do aparelho usado para medir tensão superficial. O círculo maior é uma ampliação da imagem contida no círculo menor que mostra o terminal da fonte de tensão conectado a agulha do aparelho Easy drop.....42
- Figura 8. a) Carga da água gotejando numa vazão de 33,3 ml/h através de uma agulha submetida a diferentes potenciais. b) Ampliação da etapa d, onde um potencial de -3 kV é aplicado na agulha. Neste conjunto de experimentos a

distância entre a ponta da agulha e o objeto aterrado mais próximo é 1 m e a taxa de aquisição de carga pelo eletrômetro é de aproximadamente 0,3 s.44

Figura 9. a) Carga por unidade de área e por unidade de volume como função do potencial aplicado na agulha. b) Raio e tensão superficial das gotas de água em função do potencial aplicado na agulha. As barras de erro são sempre mostradas, mas em alguns pontos são menores que o símbolo. A distância mínima entre a ponta da agulha e qualquer superfície aterrada foi de 1,1 m, para minimizar a força do campo elétrico.....47

Figura 10. a) Carga (linha preta) e corrente elétrica de gotas individuais (linha azul) obtidas quando água gotejando de uma agulha aterrada passa pelo centro de um anel metálico polarizado. Os valores de corrente elétrica são calculados dividindo o incremento de carga pelo intervalo de tempo correspondente. b) Arranjo experimental utilizado para eletrizar gotas de água, por indução.48

Figura 11. a) Carga (linha preta) registrada quando gotas de água atingem o copo de Faraday após passarem pelo centro de um anel de plástico eletrizado. A linha azul representa os valores de potencial no indutor. b) Fotografia do aparato experimental montado para obter as gotas eletrizadas.....50

Figura 12. Desenho esquemático do mecanismo de eletrização de gotas de água (a) por uma agulha metálica eletrizada (b) por um anel metálico eletrizado.52

Figura 13. a) Medidas consecutivas de tensão superficial e volume em uma gota de água pendente que sucessivamente polarizada e aterrada. A linha verde é a média da tensão superficial a 0 V. b) Tensão superficial de água deionizada em função do potencial aplicado na agulha metálica. Distância entre a gota e a superfície aterrada mais próxima é 5,5 cm.54

Figura 14. Gotas de água se formando na ponta de uma agulha polarizada esticam-se e deformam-se em cones de Taylor e jatos de água sob alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e o objeto aterrado mais próximo é aproximadamente 10 cm e o fluxo de água é de 64,1 mL/h.	57
Figura 15. Raiz quadrada da razão de Rayleigh para gotas de água formadas sob campo elétrico baixo em diferentes potenciais.....	60
Figura 16. Diferença de potencial através da interface água/ar e carga por área como função da tensão superficial.	63
Figura 17. a) Figura esquemática do arranjo experimental usado para verificar a influência do campo elétrico, onde uma placa metálica aterrada foi colocada próxima à gota pendente. b) Medidas de tensão superficial em função do potencial, obtidas mudando a posição e distância da placa aterrada.	64
Figura 18. Espectro de infravermelho de refletância atenuada das amostras de polietileno de baixa densidade (linha vermelha) comparado com o espectro do mesmo material disponível na base de dados pelo aparelho Smiths IlluminatIR II (linha azul).	66
Figura 19. Fotografia do arranjo experimental usado para modificar a superfície de filmes de polietileno através do tratamento corona invertido e medir o ângulo de contato dos filmes após o tratamento corona. O aparelho Easy Drop foi adaptado para esta finalidade.....	67
Figura 20. Potencial eletrostático medido sobre as superfícies de um filme de polietileno exposto ao eletrodo pontiagudo (face superior) e ao eletrodo plano (face inferior) eletrizados em um dispositivo corona (a) convencional e (b) invertido. As voltagens aplicadas nos eletrodos pontiagudo/plano estão indicadas na legenda.....	72

Figura 21. Imagens retiradas de um vídeo que mostra a orientação de um filme de polietileno eletrizado com descarga corona em um campo elétrico uniforme enquanto o potencial é sucessivamente aumentado no eletrodo da esquerda e o eletrodo da direita permanece aterrado. Os potenciais aplicados no eletrodo são: a) 0V, b) -1,6 kV e c) e d) -2,3 kV.	74
Figura 22. Imagens retiradas de um vídeo mostram um filme de polietileno eletrizado com descarga corona em diferentes momentos do experimento: a) no início, quando o potencial aplicado no eletrodo da esquerda é 0V, b) quando o eletrodo esquerdo é polarizado em 1,6 kV e c) e d) quando 2,0 kV são aplicados no eletrodo.	75
Figura 23. Arranjo esquemático do experimento realizado para eletrizar uma pilha de filmes de polietileno.	76
Figura 24. (a) Potencial eletrostático e (b) excessos de carga medidos sobre três filmes de polietileno que foram empilhados durante tratamento corona negativo. O eletrodo plano foi polarizado em +6 kV.....	77
Figura 25. Potencial eletrostático medido sobre as superfícies superior e inferior de filmes de polietileno metalizado submetidos ao tratamento corona. O potencial aplicado no eletrodo plano foi -5kV e a agulha foi aterrada.	78
Figura 26. Quadros extraídos do vídeo sobre o experimento de levitação. a) Na primeira imagem nenhuma mudança ocorre quando o eletrodo está polarizado em 0V. b) Quando o eletrodo é polarizado a -400V, a amostra levita.....	80
Figura 27. (a) Curvas de decaimento de potencial das faces superior e inferior de polietileno tratado por descargas corona positiva (potencial no eletrodo plano é -5kV). (b) Tempo de meia-vida do potencial eletrostático determinado	

para ambas as superfícies de polietileno tratadas por descargas positiva e negativa.	82
Figura 28. (a) Potencial eletrostático medido sobre ambas as faces dos filmes de polietileno lavados em água e hexano após o tratamento com corona positiva (potencial no eletrodo plano é -5 kV). (b) Ângulo de contato medido na face superior do polietileno lavado com diferentes solventes após tratamento com corona positiva.	86
Figura 29. Eficiência de remoção das espécies carregadas em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.	88
Figura 30. Espectro de XPS (O1s) da amostra do filme de polietileno antes do tratamento corona e das superfícies superior e inferior do filme de polietileno após o tratamento corona.	89
Figura 31. Imagens de topografia (coluna da esquerda) e contraste de fase (coluna da direita) da face superior de polietileno: (a-b) antes do tratamento, (c-d) após tratamento corona positivo e (e-f) após tratamento corona negativo.	91
Figura 32. Imagens de topografia (coluna da esquerda) e contraste de fase (coluna da direita) da superfície inferior de polietileno: (a-b) antes do tratamento, (c-d) após tratamento corona positivo e (e-f) após tratamento corona negativo.	92
Figura 33. Imagens de (a) topografia e (b) contraste de fase da superfície superior de polietileno lavada com etanol após o tratamento corona negativo (potencial no eletrodo plano é +5 kV).	93
Figura 34. Imagens de topografia e contraste de fase da superfície superior de polietileno obtidas (a-b) 1 hora e (c-d) 48 horas após a eletrização.	95

Figura 35. Representação esquemática do processo de eletrização por descarga corona positiva.	97
--	----

Capítulo 1. Introdução.

1.1 Divisão da tese.

A Eletrostática é um dos ramos mais antigos da ciência e tem importância fundamental no sucesso e avanço de muitas tecnologias modernas. Apesar disso, o conhecimento sobre vários aspectos relacionados à eletrização ainda é bastante limitado. Em especial, mesmo após séculos de estudos, tem-se pouco conhecimento sobre as espécies responsáveis pela carga em materiais isolantes. Esse assunto tem motivado cientistas de diversas áreas da ciência e importantes avanços recentes foram obtidos.

Diante deste panorama, esta tese pretende contribuir com o estudo de dois materiais: água eletrizada por contato e indução e polietileno eletrizado por descargas corona, buscando elucidar os mecanismos envolvidos na eletrização destes materiais, bem como, avaliar o efeito das cargas elétricas em cada um deles.

A tese está dividida em quatro capítulos, o primeiro deles é dedicado a introdução que abordará alguns aspectos históricos sobre a eletrostática. Também será exibida a importância e o impacto que este campo tem sobre as atividades humanas e especialmente serão mostrados quais os principais desafios desta área, os avanços obtidos e as questões que ainda não foram respondidas. Além disso, serão apresentadas as contribuições que este grupo de pesquisa tem dado para elucidar os fenômenos eletrostáticos assim como a hipótese defendida que é baseada na partição de íons hidróxido e hidrônio na interface sólido-ar de materiais eletrizados. Ainda nesse capítulo será feita

uma abordagem aos sistemas estudados nesta tese e uma introdução às técnicas de análise utilizadas.

O segundo capítulo é dedicado à exposição da metodologia usada para obter-se água com excesso de cargas juntamente com os resultados experimentais obtidos e sua discussão. O terceiro irá abordar o procedimento experimental empregado para investigar as características de filmes de polietileno eletrizados por descarga corona, bem como, a apresentação dos resultados e discussão. No quarto capítulo, será feita a conclusão desta tese.

1.2 A eletrostática: das origens ao conhecimento atual.

A descoberta dos fenômenos eletrostáticos é frequentemente creditada ao filósofo Tales de Mileto que viveu na Grécia antiga por volta de 625-545 a.C. Segundo várias fontes científicas respeitáveis,¹⁻² Tales de Mileto descobriu que o âmbar conseguia atrair pequenos pedaços de palha quando era atritado com tecido ou pelo de animal.

No entanto, a ausência de documentos redigidos por Tales e a escassez de informações sobre sua ligação com fenômenos elétricos nos textos de outros filósofos gregos como Heródoto, Platão, Aristóteles, Plínio o velho e Diógenes Laércio não deixa nenhuma evidência clara se Tales realmente foi o primeiro a realizar o experimento com o âmbar.³⁻⁴ Como boa parte dos documentos antigos se perderam, a única correlação acessível atualmente entre Tales de Mileto e a eletrostática está em um fragmento de texto de Diógenes. Segundo o trecho, Aristóteles e Hípias afirmavam que ele (Tales de Mileto) atribuía uma alma ou vida a objetos inanimados, baseando-se no comportamento do ímã e do âmbar.

Além disso, estudos arqueológicos revelaram que o âmbar já era conhecido muitos séculos antes de Tales de Mileto e empregado na confecção de jóias e outros ornamentos.³ Tecidos de lã e peles também já eram usados séculos antes. Estes fatos levam alguns autores a questionarem se Tales realmente foi o primeiro a descobrir ou notar a eletrização de âmbar ou se este fenômeno já era conhecido muito antes dele.³⁻⁴

Embora a atração de objetos leves pelo âmbar atritado fosse conhecida desde a Antiguidade, nenhum estudo significativo sobre os fenômenos elétricos ocorreu antes do final do século XVI. William Gilbert foi responsável por fornecer uma das principais contribuições para a época. Em 1600, Gilbert publica o livro “On the Loadstone and Magnetic Bodies and on the Great Magnet the Earth” onde ele descreve uma série de experimentos que permitiram distinguir entre os fenômenos magnéticos e os fenômenos elétricos.^{3,2}

Gilbert também foi responsável por descobrir que diversos materiais, além do âmbar, podiam atrair outros objetos após serem atritados, a estes materiais ele deu o nome de *electric* (conhecidos atualmente como isolantes) e aqueles materiais que não se tornavam eletrizados quando eram atritados ele chamou *non-electric* (condutores).

Vários nomes importantes da ciência, como Francis Bacon, Boyle, Volta, Ampère, Faraday, Coulomb, Rutherford e Bohr, também se dedicaram ao estudo dos fenômenos elétricos e os resultados obtidos estão consolidados no tratado de Maxwell.⁵

Atualmente a eletrostática é empregada com êxito em diversas tecnologias importantes. A filtração eletrostática⁶⁻⁷ é usada para remover materiais particulados de uma corrente de ar ou outros gases. A eletrocoalescência,⁸ um processo importante para a indústria petrolífera, atua

na separação entre água e petróleo. A eletrofiação⁹ é usada na fabricação de fios com dimensões nanométricas. Outros exemplos são a pintura eletrostática,¹⁰ e a reciclagem de polímeros.¹¹

Diversos dispositivos importantes e muito utilizados no cotidiano também são baseados na eletrostática. Microfones e alto-falantes são constituídos por eletretos,¹² materiais que apresentam um campo elétrico quase-permanente devido à formação de cargas espaciais ou orientação de dipolos.¹³ As fotocopiadoras e impressoras a laser¹⁴ são usadas na reprodução de documentos, nas quais a formação de imagem sobre papel é resultado da atração eletrostática entre partículas de toner carregadas positivamente e um material fotocondutor eletrizado negativamente.

Os fenômenos eletrostáticos são comuns para a maioria das pessoas e fazem parte de várias tecnologias que ajudam a facilitar a vida moderna ou mesmo solucionar alguns dos seus problemas, embora o conhecimento sobre vários aspectos desse tópico ainda seja bastante empírico.¹⁵⁻¹⁷

Conceitos fundamentais envolvidos na eletrização de metais e semicondutores estão bem estabelecidos.^{18,19} Por exemplo, quando dois metais são colocados em contato ocorre a transferência de elétrons livres de um para o outro devido à diferença entre as suas funções de trabalho. Os elétrons irão fluir do material com menor função trabalho para aquele com maior função trabalho, até que os níveis de Fermi de ambos se equilibrem ficando com a mesma energia. Entretanto, este conceito não pode ser usado para explicar a eletrização de materiais isolantes, uma vez que estes materiais não possuem elétrons livres²⁰ e o deslocamento de carga é bastante lento.

Muito esforço tem sido empregado na tentativa de prever a quantidade de carga transferida por contato com ou entre materiais isolantes.¹⁶ Entretanto, persistem grandes dificuldades na correlação entre conceitos da teoria

atômico-molecular e os resultados experimentais obtidos na eletrização desses materiais por contato.²¹⁻²³ Estas dificuldades estão relacionadas à falta de conhecimento sobre aspectos fundamentais da eletrização de isolantes.

Artigos científicos de pesquisadores importantes na área, como Schein, Castle, Lacks e Meurig Williams apontam que ainda precisamos responder quais são as espécies portadoras de carga envolvidas na eletrização de isolantes,^{15-17,24-26} qual é a força motriz para a troca de carga e o que limita esta troca. Sem obter uma resposta adequada para estes problemas torna-se difícil propor uma teoria que explique satisfatoriamente os resultados experimentais.

O acúmulo de cargas estáticas em isolantes é a causa de muitos problemas tecnológicos e de segurança. Como exemplo, pode-se citar que a eletrização de grãos e pós causa explosões em indústrias químicas, farmacêuticas, de alimentos, em armazéns e equipamentos de transporte,²⁷⁻²⁸ a adesão entre polímeros eletrizados e superfícies ou entre pós eletrizados gera dificuldades de processamento e redução na eficiência de fabricação,²⁸ descargas eletrostáticas causam danos em componentes eletrônicos²⁹ e o acúmulo de cargas elétricas durante o fluxo de líquidos dielétricos pode causar explosões e incêndios.³⁰

Desvendar os mecanismos envolvidos na eletrostática de isolantes, além de ajudar a resolver vários problemas pode também contribuir para o surgimento de novas tecnologias tornando-se uma tarefa de importância fundamental para a ciência.

1.3 Portadores de carga em isolantes e mecanismo de eletrização por contato.

Uma das maiores dificuldades na área de eletrostática de isolantes é a identificação dos portadores de carga nesses materiais, o que está intimamente relacionado à dificuldade de produzir experimentos reprodutíveis.¹⁵⁻¹⁶ Como a eletrização por contato é um fenômeno que envolve a interface de materiais, diversos fatores, como a variabilidade das superfícies, a natureza do contato e as condições ambientais devem ser considerados e controlados.¹⁶

Outro problema é que a concentração de portadores de carga na superfície de isolantes é geralmente muito baixa tornando a identificação dessas espécies bastante difícil mesmo quando técnicas de análise extremamente sofisticadas são utilizadas.²⁴

Além disso, muitas pesquisas da área estão relacionadas com o desenvolvimento de novas tecnologias e resolução de problemas e uma menor parte está voltada para o entendimento da eletrostática a nível fundamental.²⁶

Pesquisadores envolvidos com eletrização de isolantes têm opiniões diferentes quanto à natureza dos portadores de carga.³¹⁻⁴⁹ Em diversos trabalhos recentes pode-se encontrar evidências favoráveis tanto para a participação de elétrons quanto para íons. Um artigo de revisão recentemente publicado traz uma excelente discussão sobre os mecanismos de eletrização de isolantes.²⁶ Neste trabalho também é ressaltada a importância das pesquisas na área de química sobre esse assunto. O autor aponta para a existência de três mecanismos de acúmulo de carga em isolantes eletrizados por contato: um deles envolvendo a transferência de elétrons, outro no qual íons são trocados entre superfícies, e ainda um mecanismo mais recente que envolve a transferência de material pelo contato.

1.3.1 Eletrização por elétrons.

Um dos principais mecanismos de eletrização de materiais isolantes é baseado na transferência de elétrons entre as camadas superficiais destes materiais. Muitos dos argumentos que forneceram bases para este mecanismo surgiram de experimentos que foram interpretados como resultado da transferência de elétrons. Entre estes, tiveram grande destaque os trabalhos publicados a partir da segunda metade do século XX onde se procurou associar a eletrização de materiais isolantes com diferença de função trabalho que, no caso de isolantes, ficou conhecida como “função trabalho efetiva”.^{31-33,50-52}

Os valores para função trabalho de dielétricos foram obtidos empiricamente ao determinar-se a carga acumulada em um material não-condutor durante a eletrização com diferentes metais.⁵⁰ A partir dos resultados construiu-se uma curva de densidade de carga do isolante pela diferença de potencial de contato (potencial de Volta) do metal. A curva obtida mostrou correlação linear entre as variáveis e o valor obtido ao extrapolar a carga para zero foi usado para determinar a “função trabalho efetiva” de isolantes.

No entanto, Lowell mostrou posteriormente que essa relação linear entre carga e função trabalho nem sempre é obtida.⁵³ Em seus experimentos o contato entre o isolante e o metal foi feito de duas maneiras distintas: pressionando uma peça de metal sobre o material isolante com uma força definida ou deslizando a peça de metal sobre o isolante em uma velocidade controlada. No primeiro caso a carga acumulada no isolante é independente da função trabalho do metal, mesmo quando uma força maior é aplicada. Porém, quando o contato é repetido várias vezes ou quando ocorre o deslizamento do

metal sobre o isolante a carga pode aumentar até um platô que depende da função trabalho do metal.

No entanto, a validade do conceito de função trabalho efetiva é bastante questionada, uma vez que isolantes não possuem elétrons livres e parece improvável que o equilíbrio termodinâmico entre superfícies (onde pelo menos um delas é isolantes) se estabeleça dentro da escala de tempo mostrada pelos resultados experimentais.¹⁶

Contudo, pesquisadores argumentam que a transferência de carga deve ocorrer devido a presença de elétrons fora do equilíbrio (elétrons que não estão em seu nível de energia mais baixo) que podem ser encontrados em estados eletrônicos (*surface states*) localizados na superfície dos isolantes.^{31-33,54-55}

Atualmente um dos principais defensores do modelo de transferência de elétrons é o pesquisador Allen Bard da Universidade do Texas. A partir de resultados experimentais, Bard e colaboradores³¹⁻³³ mostraram que materiais poliméricos eletrizados por atrito podiam induzir reações de óxido-redução e concluíram que as reações foram desencadeadas pela presença de elétrons na superfície dos polímeros negativamente carregados.

A eletrização destes materiais foi feita esfregando duas peças de polímeros distintos (PTFE/PMMA, PE/ Nylon, PE/PMMA e PTFE/Nylon) uma contra a outra. Após a triboeletrização, PE e PTFE que adquiriram carga negativa foram imersos em soluções de ferricianeto de potássio, sulfato de prata, cloreto de paládio e sulfato de cobre. Em ambos os casos foi observado a redução de ferricianeto e a deposição de metais sobre o polímero.³¹

Em um trabalho anterior eles também mostraram que a introdução de um pedaço de PTFE atritado com PMMA dentro de uma solução de ácido clorídrico leva ao aumento do pH da solução e liberação de gás hidrogênio.³³

Os autores consideraram que as reações de redução ocorreram devido à presença de elétrons no PTFE ou PE, liberados por estes materiais durante a eletrização com PMMA ou Nylon.

Recentemente Bard e colaboradores,⁵⁶ realizaram experimentos que os levaram a acreditar que elétrons fora do equilíbrio realmente existem na superfície de polímeros e estão disponíveis para provocar reações. Amostras de PMMA foram imersas em soluções contendo íons metálicos e após a lavagem foi observada a deposição de metal sobre a sua superfície. Bard nomeou os elétrons responsáveis pela eletrização de isolantes de *cryptoelectrons*,⁵⁶ que foram definidos como elétrons existindo em um material, independente de sua origem (estados superficiais, impurezas, defeitos, etc.), com energias significativamente diferentes daquelas esperadas para os estados moleculares no material.

A interpretação de algumas dessas reações foi questionada por um grupo de pesquisadores do Instituto Weizmann.⁵⁷ Em seus experimentos peças de PTFE eletrizadas por atrito com peças de PMMA foram imersas em soluções de CuSO_4 e PdCl_2/HCl e depois analisadas por XPS. Cobre e paládio foram encontrados sobre a superfície de PTFE, porém os resultados revelaram que o estado de oxidação de ambas as espécies era +2, ou seja, tratava-se dos íons metálicos e não dos metais. Os autores então concluíram que a imersão do polímero eletrizado em uma solução contendo íons livres leva a adsorção desses íons sobre sua superfície.

Posteriormente Grzybowski⁵⁸ mostrou que as reações eletroquímicas que ocorrem na presença de polímeros eletrizados por contato são resultado da reação com mecanoradicais formados sobre a superfície do polímero durante o processo de eletrização. Esse assunto será retomado no tópico 1.3.3 sobre o mecanismo de transferência de material.

Embora, em alguns casos, pesquisadores tenham conseguido relacionar a eletrização de isolantes com a transferência de elétrons, muitas situações experimentais não podem ser explicadas com base nesses argumentos. Considerações teóricas também são desfavoráveis a um mecanismo envolvendo elétrons⁵⁹ e diversos pesquisadores da área apresentam outras propostas para a eletrização de isolantes.

1.3.2 Eletrização por íons.

No caso de materiais isolantes contendo grupos ácidos ou básicos, bem como contra íons móveis foi verificado por diferentes autores que a eletrização por contato é devido à transferência de íons.^{34-36,59-62}

Um exemplo típico deste tipo de eletrização ocorre com partículas de toner. Pesquisas realizadas com toner levaram a descoberta empírica de algumas substâncias capazes de controlar a carga trocada por contato.⁶³ Estas substâncias conhecidas como agentes controladores de carga geralmente são pigmentos orgânicos iônicos ou surfactantes. Quando partículas de toner misturadas com essas substâncias orgânicas (formadas, por exemplo, de cátions orgânicos grandes e ânions inorgânicos pequenos) entram em contato com as *carrie particles* (partículas magnéticas cobertas com polímero) ocorre à transferência do ânion (contra-íon móvel) para as *carrie particles* deixando as partículas de toner com excesso de cátions.

Outros exemplos, explorados por Diaz⁶⁰⁻⁶¹ e Whitesides³⁴⁻³⁶ são de polímeros que contém grupos iônicos covalentemente ligados. Através do contato, o contra-íon móvel pode ser transferido para a outra superfície e o sinal da carga que o polímero adquire tem sempre o mesmo sinal do grupo

covalentemente ligado. Experimentos realizados com esferas de PS funcionalizadas com diferentes grupos iônicos ilustram esse caso.^{34,37} Após a funcionalização, as esferas de PS foram eletrizadas por contato com diferentes materiais, como metal, vidro e outros polímeros e a carga das esferas foram medidas após a eletrização. Os resultados mostraram que o sinal da carga adquirida pelas esferas era igual ao do grupo iônico covalentemente ligado e oposto à carga do contra-íon móvel.³⁴ Essa mesma característica foi observada em experimentos realizados com esferas de vidro normal e silanizado funcionalizadas com sais de amônio quaternário e sulfonados.³⁶

Whitesides e colaboradores também propuseram um mecanismo para explicar a eletrização de superfícies isolantes não iônicas.^{35,37} Eles estudaram a eletrização por contato fazendo uma esfera de ouro ou aço-inoxidável rolar sobre uma superfície plana de poliestireno. Este experimento foi realizado sob diferentes condições de umidade relativa ou em atmosferas saturadas com vapores de ácido ou base.³⁷ Foi observado que a taxa de eletrização é maior quando a umidade relativa aumenta, ou quando a atmosfera é básica. Inversamente, a taxa de eletrização diminui quando o experimento é realizado em meio ácido. Tais observações levaram os autores a sugerir que a eletrização de poliestireno ocorre devido à partição assimétrica de íons hidróxido nas camadas de água adsorvidas na interface de materiais isolantes não iônicos.

Em uma abordagem mais ampla, o trabalho realizado no nosso grupo de pesquisa³⁹⁻⁴⁵ além de contribuir para reforçar a hipótese de transferência de íons entre materiais isolantes também apresentou evidências de que a eletrização desses materiais, tanto por contato quanto por indução, é devido não apenas à partição de íons hidróxidos na camada de água adsorvida sobre a superfície desses polímeros, mas também à adsorção de íons hidrônio e

hidróxido provenientes de *clusters* de vapor de água eletrizados. Os resultados obtidos também contribuíram para a elucidação das espécies portadoras de carga e apontam claramente para a importância da água na eletrização de materiais (assunto que será discutido no tópico 1.4).

1.3.3 Eletrização pela transferência de material.

Em dois trabalhos recentes realizados em diferentes grupos de pesquisa foram apresentadas evidências experimentais que apontam para um mecanismo de troca de carga baseado na transferência de fragmentos de material entre as superfícies colocadas em contato.^{38,47} Segundo este mecanismo, as ligações químicas entre os átomos das cadeias poliméricas da superfície são quebradas durante o contato devido a absorção da energia mecânica aplicada e os fragmentos resultantes são as espécies portadoras de carga.

Usando microscopia de força atômica, Grzybowski e colaboradores mostraram que as superfícies de materiais isolantes eletrizadas apresentam domínios de cargas positivas e negativas,³⁸ que foram chamados de mosaico de cargas, quebrando o paradigma de que na eletrização por contato uma das superfícies deve se tornar homogeneamente positiva e a outra negativa. Eles também demonstraram que a carga medida sobre uma das superfícies é resultado do somatório de cargas.

Para obter mais informações sobre as superfícies eles realizaram medidas de XPS e espectroscopia Raman confocal e observaram que a eletrização é acompanhada por mudanças na composição dos materiais eletrizados. Especificamente, observou-se um aumento no percentual de

oxigênio e detectou-se a presença de espécies características de um material na superfície do outro

O outro trabalho sobre este assunto foi desenvolvido neste grupo de pesquisa. Em uma abordagem macroscópica do fenômeno, uma peça de PTFE foi atritada contra uma peça de PE e o potencial elétrico da superfície de PTFE foi mapeado usando um eletrodo de Kelvin.⁴⁷ Foi observado a formação de domínios distintos de carga positivas e negativas sobre a mesma superfície. Os materiais formados em cada uma das regiões foram analisados por diferentes técnicas de superfície. A carga da região negativa foi identificada como sendo devido a resíduos de PTFE e na região positiva como sendo devido a fragmentos de PE.

Baseados na transferência de material entre PTFE e PE, os autores concluíram que as cargas são formadas por íons provenientes da quebra das cadeias poliméricas seguida por redistribuição eletrônica de acordo com suas eletronegatividades. Devido à imiscibilidade de polímeros, cátions (PE) e ânions (PTFE) formados são segregados, formando ilhas com excesso de cargas. Além disso, este trabalho conseguiu identificar vários fatores que afetam a eletrização por contato como as propriedades viscoelásticas, topográficas e químicas dos materiais.

1.4 O papel da água na eletrização de materiais.

O papel da água adsorvida na superfície de materiais tem sido observado por muitos autores, entre eles vários notáveis como Schrödinger que dedicou sua tese ao estudo da condutividade elétrica de superfícies isolantes em ar úmido.⁶⁴

Em geral, observa-se que as taxas de acúmulo de dissipação de cargas adquiridas através da eletrização são bastante influenciadas pelas condições de umidade atmosférica. A influência da água é geralmente atribuída à sua condutividade intrínseca,⁶⁵ à sua capacidade de dissolver íons na superfície e à sua orientação dipolar sob um campo elétrico externo. Apesar disso, a contribuição da água em fenômenos elétricos é frequentemente negligenciada nos modelos propostos por vários pesquisadores.⁶⁶⁻⁶⁷

A eletrização da interface de materiais dispersos em água é bastante conhecida na área de eletrocinética.⁶⁸⁻⁷⁰ A superfície de gotas de hidrocarbonetos (em emulsões de óleo em água), bolhas de gases e mesmo de diversos sólidos torna-se negativa em água. Esse efeito tem sido interpretado como resultado da adsorção preferencial de íons hidróxido em interfaces. A hipótese de partição assimétrica de íons hidróxido nas camadas de água adsorvidas sobre a superfície de polímeros isolantes também tem sido considerada para explicar a eletrização por contato de materiais isolantes que não possui íons móveis detectáveis.^{35,37}

A eletrização de materiais tem sido explorada neste grupo de pesquisa por mais de dez anos, porém o primeiro artigo que mostrou claramente a influência da água na eletrização de materiais foi publicado em 2005.³⁹ Desde então diversos trabalhos tem verificado o papel da água no acúmulo de cargas em diversos materiais (polímeros, sílica, partículas inorgânicas, surfactantes, papel e metais) contribuindo para o entendimento dos mecanismos de eletrização em dielétricos e abaixo será feito um breve resumo destes trabalhos.

Amostras para calibração, consistindo em filmes finos de sílica depositados sobre wafers de silício e recobertos por eletrodos de ouro interdigitados, foram analisados por microscopia de força Kelvin sob

condições variáveis de umidade relativa.⁴⁰ Os padrões elétricos formados quando os eletrodos são polarizados e descarregados (curto-circuitados) mostraram-se fortemente dependentes da umidade. O acúmulo e dissipação das cargas elétricas foi mais pronunciado em umidade mais alta. Por outro lado, em umidade mais baixa observou-se uma preservação do padrão elétrico.

Partículas de sílica de Stöber e fosfato de alumínio também foram analisadas por KFM.⁴¹ Uma mesma região sobre as amostras foi mapeada em 30, 50 e 70% de umidade relativa, sucessivamente nesta ordem, posteriormente a umidade foi novamente reduzida para 30% e outra imagem foi adquirida. O potencial eletrostático medido sobre a superfície das amostras muda com a umidade relativa. Gradientes de potencial mais pronunciado são observados em 70% de umidade e o padrão elétrico inicial não é completamente recuperado quando a umidade é abaixada para 30%. Em outro trabalho, tensoativos depositados sobre mica também foram examinados, mostrando uma eletrização dependente da umidade atmosférica.⁴²

Recentemente o potencial microscópico de uma série de sólidos contendo sítios ácidos ou básicos em suas superfícies foram mapeados sob condições de umidade relativa elevada.⁴⁸ Este trabalho além de resumir os anteriores, contribuiu para ampliar a compreensão sobre o papel da água na construção de potenciais microscópicos sobre a superfície de materiais. Resultados revelaram que superfícies ácidas tornam-se mais negativas em umidade maior enquanto as superfícies básicas ficam mais positivas. Além de mostrar que a eletrização de superfícies é maior em umidade elevada, este resultado também deixa clara a importância de considerarem-se as interações específicas entre as superfícies e a água.

A dependência entre o potencial elétrico e a água atmosférica também foi observada em amostras macroscópicas, utilizando o método de Kelvin.

Cargas estáticas foram induzidas em folhas de papel colocando um material eletrizado (indutor) próximo de sua superfície.⁴³ Para verificar qual era o efeito da água na eletrização deste material, o experimento foi repetido sob diferentes umidades relativas. Quando o indutor positivo se aproxima, o papel acumula cargas negativas que são dissipadas quando o indutor é retirado. Tanto as taxas de eletrização quanto a dissipação se mostraram mais intensas quando a pressão de vapor da água aumenta.

Outro trabalho do grupo mostra que mesmo condutores eletricamente isolados adquirem carga espontaneamente em umidade relativa elevada.⁴⁴ O efeito do vapor de água na eletrização de metais foi observado pela primeira vez neste laboratório durante medidas realizadas em um copo de *Faraday* (construído com metais) para determinar a carga em isolantes. Também foi observado que a magnitude e o sinal das cargas acumuladas diferem para cada metal.

Amostras de polietileno de baixa densidade foram eletrizadas com cargas positivas e negativas usando um dispositivo piezelétrico (que gera descargas corona sob stress mecânico).⁴⁵ O decaimento das cargas depositadas foi monitorado com eletrodo de Kelvin em diferentes condições de umidade relativa. No polímero carregado negativamente o decaimento do potencial elétrico foi mais lento que nas amostras de polietileno carregadas positivamente. Além disso, ambas as cargas foram dissipadas mais rapidamente quando a umidade foi aumentada, porém a influência da atmosfera foi maior sobre as cargas negativas.

A hipótese usada neste grupo de pesquisa para explicar os resultados de eletrização descritos neste tópico da tese é baseada na contribuição de íons da atmosfera (principalmente *clusters* de íons provenientes da água na fase de vapor), que migram sob a ação de campos elétricos, podendo ser adsorvidos

em superfícies sólidas e líquidas ou descarregados em superfícies metálicas e semicondutoras, bem como de íons provenientes da água eletrizada adsorvida sobre as superfícies.

Essa eletrização é atribuída ao deslocamento do equilíbrio de dissociação da água que ocorre em resposta a uma perturbação elétrica externa obedecendo à condição de equilíbrio termodinâmico de um íon sob um determinado potencial que é matematicamente definida pela equação do potencial eletroquímico (equação 1) segundo a qual regiões sob um potencial negativo requer excesso de cátions e regiões sob um potencial positivo demanda um excesso de ânions.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + zVF \quad (1)$$

onde μ_i^0 é o potencial químico padrão, R a constante dos gases, T a temperatura, a_i a atividade do íon, z a valência do íon e F a constante de Faraday.

Essa hipótese também será considerada nesta tese que irá tratar da eletrização de dois materiais dielétricos: água e polietileno. No entanto, o intuito será expandir o conhecimento sobre a eletrização, buscando investigar o impacto do fenômeno sobre diversas características dos materiais analisados.

1.5 Eletrização de líquidos.

Muitos cientistas importantes observaram a eletrização de água em diversas situações experimentais, bem como criaram sistemas capazes de eletrizar água. Embora no século XVII ainda não existisse o conhecimento de

que líquidos adquiriam carga, Gilbert percebeu que gotas de água depositadas sobre uma superfície seca eram atraídas pelo âmbar eletrizado formando uma espécie de cone.³

Lorde Kelvin inventou um instrumento capaz de produzir água eletrizada conhecido como *Kelvin dropper* ou *water dropper*,⁷¹ e Lord Armstrong descobriu que o vapor de água liberado por uma caldeira ficava eletricamente carregado e que o sinal da carga dependia da origem da água usada (torneira, fontes ou destilada). Este fenômeno ficou conhecido como *steam electricity*.⁷²

Água também é eletrizada na câmara de Wilson, usada como detector de radiação (por exemplo, partículas α , β e raios gama).⁷³ Essa consiste em uma câmara ambiental contendo vapor de água supersaturado. Quando a radiação passa através da câmara ocorre a ionização das moléculas de água. Os íons formados atuam como núcleos, onde o vapor é condensado deixando uma trilha visível dentro da câmara que é característica para cada tipo de radiação.

Líquidos eletrizados também são encontrados em impressoras a jato de tinta,⁷⁴ na eletrofiação,⁹ na eletromolhabilidade⁷⁵ (técnica usada para o desenvolvimento de microsensores, nos quais gotas de líquido movimentam-se quando um potencial é aplicado) e em *electrospray*⁷⁶ (técnica utilizada em espectrometria de massas para ionizar o analito).

Entretanto, assim como ocorre com materiais sólidos, entender os mecanismos de formação de cargas em líquidos dielétricos também é um desafio e muito esforço tem sido empregado para modelar estes fenômenos e verificar modelos concorrentes.⁷⁷⁻⁸⁰ Por exemplo, as pesquisas em geofísica ainda não produziram um modelo efetivo para explicar a eletrização da atmosfera,⁷⁹ cuja associação com a água é visível. Alguns pesquisadores

acreditam que a eletrização atmosférica é devido à redistribuição de cargas iônicas pré-existentes conduzida pelas correntes convectivas de ar,⁸¹ enquanto outros defendem que a separação de cargas ocorre durante interações entre partículas colidindo dentro da nuvem.⁸²

Os resultados experimentais são muitas vezes controversos. Campos elétricos externos parecem ter um efeito complexo em fenômenos de nucleação.^{83,84} Enquanto alguns autores observam que as taxas de nucleação líquido-vapor aumentam na presença de um campo elétrico,⁸⁴ outros relataram que ocorre a sua diminuição e até mesmo que não há nenhum efeito do campo sobre a nucleação.⁸³

Mesmo alguns modelos bastante aceitos não contemplam diversas situações experimentais, como ocorre na área de espectrometria de massas, onde a formação de gotículas a partir de dispositivos *electrospray* nem sempre obedece à condição de estabilidade de líquidos eletrizados de Rayleigh.⁸⁵

A formação de jatos e ruptura espontânea de gotas eletrizadas em gotículas pode ocorrer quando elas se tornam instáveis. Lord Rayleigh estudou o comportamento de microgotas em levitação e estabeleceu que jatos deveriam ser expelidos a partir delas quando a razão X dada pela equação (2) excedesse a unidade.

$$X = \frac{Q^2}{64\pi^2 \varepsilon_0 \gamma r_0^3} \quad (2)$$

onde Q é a carga da gota, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, γ é a tensão superficial e r_0 é o raio da gota.

X é conhecido como a razão de Rayleigh e tem sido usado por diferentes pesquisadores da área de *electrospray* para avaliar a instabilidade de gotas de líquidos.⁸⁶⁻⁸⁸ Esses autores observaram que em muitos casos a ejeção de

gotículas ocorre em valores abaixo do limite previsto por Rayleigh. Em um trabalho recente, os jatos foram observados quando $X=1$ e os autores concluíram o trabalho dizendo que uma nova investigação seria necessária para explicar este complexo problema de hidrodinâmica, conhecido desde o século passado.⁸⁹

Entender os desvios da razão de Rayleigh não é o único desafio em *electrospray*. De acordo com Ahadi e Konnermann, em *electrospray* a etapa final que gera íons do analito a partir de gotículas extremamente carregadas ainda permanece enigmática.⁹⁰

Apesar da grande quantidade de casos onde encontramos água eletrizada, usualmente considera-se que ela seja eletricamente neutra. Em muitos modelos, a eletrização de água é atribuída à orientação de seus dipolos elétricos em um campo elétrico, sem considerar a formação de excessos de carga.⁹¹

No entanto, como a atmosfera entre a superfície da Terra e a ionosfera está sujeita a grandes gradientes de potencial elétrico,⁹² deve-se esperar que a água contida em recipientes eletricamente isolados não seja eletroneutra. Essa ideia é aparentemente contrária ao princípio de eletroneutralidade, segundo o qual toda substância pura é eletro-neutra.⁹³ De fato, essa violação é apenas aparente: água pura deve ser eletroneutra sob potencial zero e não neutra em qualquer potencial diferente de zero, para satisfazer a condição de equilíbrio definida pelo potencial eletroquímico.

Água com excesso de carga foi recentemente descrita na literatura por um grupo do MIT que realizou medidas de carga em água destilada, água potável e água do mar utilizando um copo de *Faraday* que criaram especialmente para essa finalidade, observando que a água sempre apresenta excesso de cargas negativas.⁹⁴ Em outro grupo de pesquisa, Ovchinnikova e

Pollack⁹⁵ observaram grandes gradientes de pH em água, estabelecidos através da passagem de corrente em uma cuba eletrolítica, seguido de um lento desaparecimento da carga, após a interrupção da corrente. Além disso, eles conseguiram recuperar quantidades expressivas de carga quando um resistor foi colocado entre os eletrodos. Mas a interpretação dada pelos autores foi contestada o que gerou um grande debate.⁹⁶⁻⁹⁸

Devido a contradições em diversos modelos sobre fenômenos que envolvem água eletrizada e sua indiscutível participação em processos de eletrização de materiais, torna-se muito importante conhecer quais os processos envolvidos na eletrização da própria água e como as cargas geradas influenciam os sistemas nos quais ela está presente. Esse conhecimento também pode ampliar a compreensão dos fenômenos elétricos.

1.6 Descarga corona.

Descarga corona é um tipo de descarga elétrica pulsada que ocorre em um meio fluido quando uma determinada diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos assimétricos,⁹⁹ sendo que pelo menos um dos eletrodos deve ter um raio de curvatura grande. Diferente das descargas geradas em um campo elétrico uniforme, que percorrem uma trajetória completa dentro do espaço que liga um eletrodo ao outro, a descarga corona é confinada a uma pequena região próxima ao eletrodo curvo onde o campo elétrico é mais intenso. Nessa região, as moléculas presentes no ar são ionizadas e excitadas produzindo uma luminosidade azulada que pode possuir diversos formatos como coroa, ponto, feixe, serpentina.

Descargas corona também podem se formar naturalmente durante uma tempestade (quando o campo elétrico atmosférico se intensifica) próxima a

objetos pontudos, como cruzes de igreja, chaminés, mastro de navios e na ponta da asa de aviões. Devido à sua ocorrência natural, descargas corona são observadas desde a Antiguidade e são popularmente conhecidas como fogo-de-santelmo, nome dado por marinheiros que acreditavam que a luz brilhante formada no mastro de seus barcos era sinal da presença de seu santo padroeiro, São Telmo.¹⁰⁰

Durante muito tempo o fenômeno de descarga corona foi visto como algo divino. Somente após 1600, quando os estudos sobre eletricidade se intensificaram, que são encontrados relatos sobre a formação de descargas corona em experimentos. Por exemplo, em uma demonstração realizada durante uma noite, Stephen Gray¹⁰¹ usou linhas de seda para suspender uma barra de ferro de quatro metros de comprimento ligeiramente afiada em cada extremidade. Ele aproximou um tubo eletrizado de uma das extremidades e observou a emissão de uma espécie de luz com formato de cone na extremidade oposta. Naquela época ele chamou este tipo de descarga de lápis de luz elétrica, mas hoje sabemos que se tratava de descarga corona. Apesar das observações de longa data, tentativas de realizar a modelagem matemática do fenômeno só ocorreram após o final do século XIX.¹⁰²

Atualmente uma grande quantidade de indústrias e tecnologias faz uso de descargas corona em diversas aplicações. Alguns exemplos são a produção de materiais eletrizados¹⁰³ como os eletretos, a dissipação de carga eletrostática de isolantes,¹⁰⁴ o aumento da molhabilidade e adesão de superfícies poliméricas.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Outras aplicações são a remoção de materiais particulados do ar,¹⁰⁸ a produção de ozônio,¹⁰⁹ decomposição de substâncias presentes no ar ou água,¹¹⁰ e a passivação¹¹¹ resultante do crescimento de uma camada de óxido sobre a superfície de semicondutores.

Os dispositivos corona usados na indústria para modificar polímeros são constituídos por um eletrodo pontiagudo (uma ou mais pontas metálicas) ao qual se aplica um potencial elétrico e um contra-eletrodo aterrado (geralmente um cilindro rotatório ou uma esteira de metal) sobre o qual o filme polimérico é colocado. Este arranjo convencional é denominado ponto-plano¹¹² no entanto, outras configurações geométricas podem ser necessárias em aplicações específicas. Por exemplo, para melhorar a eficiência de decomposição de fenol em água, um cilindro de aço inoxidável coberto com nanotubos de carbono foi usado como eletrodo plano, sobre o qual se fez passar um filme da solução contendo o composto de interesse.¹¹³

Descargas corona também podem ser formadas a partir de uma gota de água pendente de uma agulha eletrizada. Isto ocorre quando uma diferença de potencial é aplicada entre uma agulha e uma placa metálica separadas por poucos milímetros, gerando um campo elétrico superior a 210 kV/m. Nesta condição a gota se deforma em um cone fazendo o papel de eletrodo pontiagudo.¹¹⁴ Recentemente, pulverizadores de água foram utilizados como eletrodos de descarga para aumentar a eficiência de remoção de partículas do ar.¹¹⁵

O processo de ionização das moléculas do ar ocorre dentro de um volume muito próximo do eletrodo pontiagudo, conhecido como região de ionização. Fora deste espaço, não ocorre a formação de novos pares elétron-íon, eles são apenas transportados para o eletrodo plano juntamente com espécies radicalares, moléculas ativadas e neutras (sendo as duas primeiras formadas durante a descarga corona) pelo campo elétrico e vento elétrico.ⁱ A

ⁱ Vento elétrico também conhecido como vento corona e vento iônico se refere ao movimento ou impulsão de um gás induzido pela repulsão entre íons nas vizinhanças de um eletrodo de descarga sob alta tensão.¹¹² Este efeito é o princípio de operação de alguns tipos de levitadores eletrostáticos.

ionização é desencadeada por um par elétron-íon próximo à região de ionização.¹¹⁶ As fontes propostas para estas espécies carregadas são tanto moléculas gasosas ionizadas por raios cósmicos quanto pela radiação de fundo.⁹⁹ Se o eletrodo pontiagudo é positivamente polarizado (corona positiva) os elétrons são acelerados em sua direção e o inverso ocorre quando o eletrodo é negativamente polarizado (corona negativa).

Os elétrons acelerados ganham energia cinética e ao colidirem com moléculas do ar podem ionizá-las por impacto produzindo um novo par elétron-íon positivo. Este processo pode ocorrer sucessivas vezes produzindo uma avalanche de elétrons.^{99,117} Além do processo de ionização, uma parte da energia do elétron pode ser transferida para as moléculas do ar ativando seus estados eletrônicos ou moleculares, e ao retornar para o estado fundamental a molécula pode liberar um fóton (fotoemissão), que tanto pode excitar outras moléculas ou ionizá-las, pelo processo conhecido como fotoionização. Outra possibilidade é que fótons ou elétrons colidam com as paredes do eletrodo pontiagudo retirando elétrons de sua superfície através do efeito fotoelétrico.

O choque entre uma molécula e um elétron também pode levar à formação de um íon negativo,¹¹⁸⁻¹¹⁹ no entanto, este processo ocorre preferencialmente na corona negativa quando os elétrons acelerados na direção contrária ao eletrodo escapam da região de ionização onde não possuem energia suficiente para ionizar moléculas por impacto. Além disso, a formação de íons negativos só ocorre em gases eletronegativos ou no ar.

Os íons e as outras espécies depositadas na superfície do filme polimérico podem causar mudanças em suas propriedades de superfície. Por exemplo, a eletrização do material é atribuída à deposição desses íons¹²⁰⁻¹²¹ e o aumento de adesão na superfície dos filmes poliméricos é geralmente

atribuído à introdução de grupos polares devido à oxidação da superfície do polímero.¹²²⁻¹²³

Os íons corona formados durante a descarga em eletrodo metálico sem líquido foram intensamente estudados e identificados usando espectrometria de massas e espectrometria por condutividade iônica. Prótons solvatados $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+]^{124}$ são as principais espécies formadas em descargas positivas e íons CO^{3-} , NO^{3-} , NO^{2-} , O^{3-} e O^{2-} são produzidos pela ionização do ar em descargas negativas¹²⁵.

Apesar da grande quantidade de trabalhos publicados sobre descargas corona, recentemente foi descoberto que a superfície de um filme de polietileno que não é exposta à descarga (superfície inferior) também eletriza. Chen e colaboradores realizaram medidas de carga em um filme de polietileno eletrizado por descargas corona, usando o método eletroacústico.¹²⁶⁻¹²⁸ Neste método dois eletrodos são colocados em contato com as superfícies do filme que será analisado. Pulsos elétricos aplicados aos eletrodos provocam o deslocamento das cargas presentes no filme, e o seu movimento gera ondas acústicas. Essas ondas se propagam através do material e são convertidas em sinal elétrico por sensores ligados aos eletrodos.

As medidas de carga revelaram que ambas as superfícies tornam-se eletrizadas no processo corona. Além disso, o sinal das cargas injetadas na superfície inferior é oposto ao sinal das cargas depositadas na superfície superior. Fundamentado no mecanismo de Schottky, o autor propôs que a eletrização desta superfície ocorre pela injeção de elétrons e buracos.¹²⁸

O mecanismo de Schottky¹²⁹ é usualmente aplicado para explicar a transferência de carga em junções metal/semi-condutor. De acordo com ele, quando ocorre a polarização direta da junção, a altura da barreira de potencial do semi-condutor para o metal diminui, e os elétrons do semi-condutor passam

a ter energia suficiente para atravessar a barreira. No caso do contato entre o polietileno e o metal, Chen considerou que a altura da barreira de potencial na interface diminui devido ao campo elétrico criado entre os eletrodos.

Em uma junção de Schottky, o contato elétrico é obtido pela metalização do semicondutor por *sputtering* ou evaporação, que é muito diferente da condição experimental usada por Chen, onde sempre há uma camada de ar entre o metal (eletrodo) e o filme de polietileno colocado sobre ele. Além disso, a idéia de injeção de elétrons é oposta a outros resultados que vem sendo apresentados recentemente na literatura, que identificam as espécies portadoras de carga na eletrização por contato como sendo íons.^{38,47}

Apesar da quantidade de investigações sobre a eletrização de um polímero em contato com um metal há pouco consenso entre os pesquisadores sobre os mecanismos de eletrização. Portanto, a formação de cargas na face inferior de um polímero durante o processo corona mostra-se um sistema bastante interessante para investigar o mecanismo envolvido neste tipo de eletrização por contato. Além disso, eletrizar polímeros por descarga corona pode ser uma maneira bastante simples de se obter materiais com cargas opostas sobre suas superfícies abrindo possibilidades para novas aplicações.

1.7 Introdução aos métodos utilizados.

1.7.1 Propriedades elétricas.

1.7.1.1 Varredura do potencial eletrostático.

O método de Kelvin¹³⁰ é uma técnica não-invasiva usada tanto para medir a diferença de função trabalho em metais quanto para determinar o potencial eletrostático de uma superfície. O método também é bastante sensível a modificações de superfície tais como, adsorção, deposição, desgaste, corrosão e catálise. Além disso, o eletrodo de Kelvin é peça fundamental em microscopia de força Kelvin,¹³¹ uma variante do modo não-contato do microscópio de força atômica que permite a determinação dos potenciais elétricos com resolução espacial de nanômetros.

O princípio do método de Kelvin demonstrado pela primeira vez para a *Royal Society* em 1898 é bastante simples: forma-se um capacitor de placas paralelas entre o eletrodo e a superfície a ser analisada (Figura 1).

O eletrodo desenvolvido por Lord Kelvin apresentava várias limitações como pouca precisão e tempo muito longo de análise. Foi então que Zisman,¹³² um pesquisador do Naval Research Lab dos Estados Unidos, desenvolveu o eletrodo de Kelvin vibratório.

Este tipo de eletrodo vibra perpendicularmente à superfície investigada produzindo uma corrente alternada que depende da frequência e amplitude da vibração (equação 3).

$$i(t) = V_{CPP} \omega \Delta C \cos(\omega t) \quad (3)$$

onde V_{CPP} é a diferença de potencial entre a sonda e a superfície eletrizada e ΔC é a variação da capacitância durante o deslocamento do eletrodo.

A determinação de V_{CPP} é feita aplicando um potencial adicional no eletrodo vibratório de referência e monitorando a corrente elétrica alternada

resultante. Quando a corrente capacitiva é zerada, o potencial no eletrodo tem o mesmo valor que o potencial sobre a superfície.

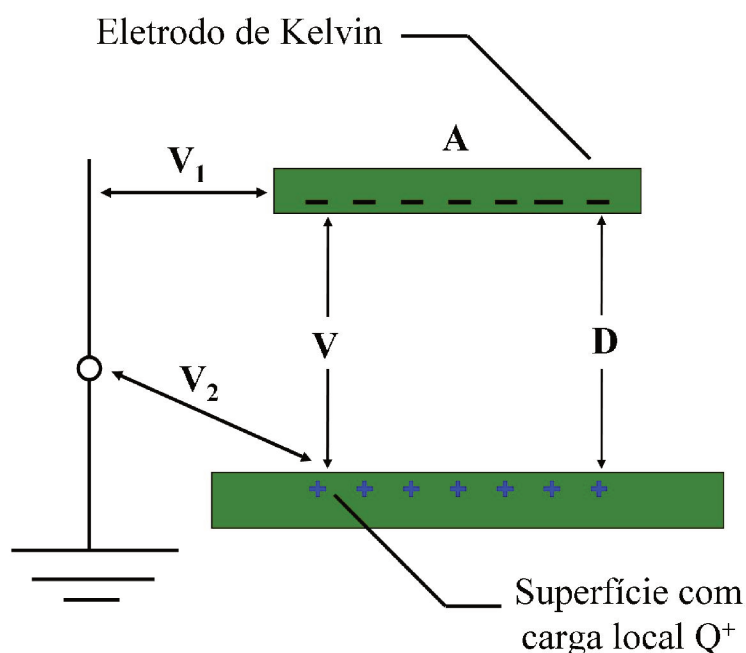


Figura 1. Esquema de um capacitor de placas paralelas. V_1 é a diferença de potencial entre o eletrodo e o terra, V_2 é a diferença de potencial entre a superfície a ser analisada e o terra, V é a diferença de potencial entre o eletrodo e a amostra, D é a distância entre a superfície analisada e o eletrodo e A é a área do eletrodo.

1.7.1.2 Determinação de carga: o método do copo de Faraday.

O método do copo de Faraday é geralmente aplicado para detectar feixes de partículas carregadas como elétrons e íons.¹³³ Ele também é usado para medir excesso de carga eletrostática em líquidos e sólidos. Um copo de Faraday consiste em dois cilindros metálicos concêntricos, sendo o externo aterrado e o interno isolado. Um eletrômetro é conectado em ambos

condutores metálicos com a finalidade tanto de manter os dois cilindros sob o mesmo potencial quanto de medir o fluxo total de carga entre eles. Pela lei de Gauss, a carga total no cilindro interno juntamente com a carga de qualquer objeto que esteja contido em seu interior deverá ser sempre zero. Assim, por exemplo, quando um objeto eletrizado positivamente é colocado dentro do cilindro interno, ocorre um fluxo de elétrons do cilindro externo para o interno a fim de que a carga total dentro deste cilindro permaneça igual a zero (Figura 2). Este fluxo de carga gera uma corrente elétrica que é medida pelo eletrômetro, cuja integração resulta no valor de carga do objeto analisado.¹³⁴

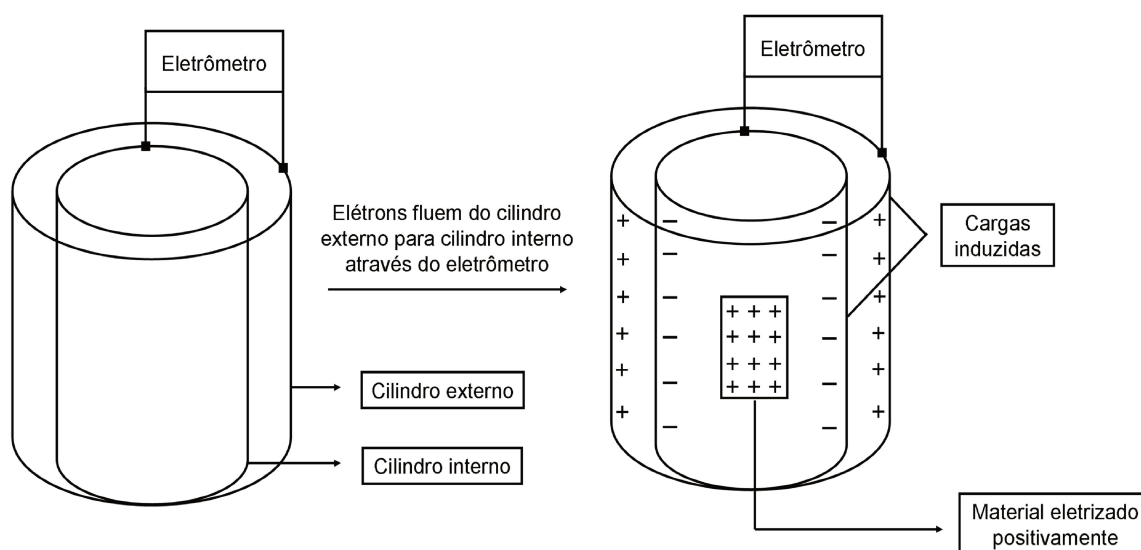


Figura 2. Arranjo esquemático de um copo de Faraday e do processo pelo qual o aparato mede a carga de um objeto eletrizado.

1.7.2 Propriedades de superfície.

1.7.2.1 Tensão superficial.

A tensão superficial é um dos conceitos mais importantes na discussão de diversos fenômenos em físico-química de superfícies. Esse fenômeno é consequência da diferença entre o número e tipo de interações a que estão sujeitas as moléculas da interface quando comparadas às do interior do material (Figura 3). A resultante das forças atrativas sobre uma molécula qualquer no interior de um líquido ou sólido é, em média, nula porque as demais moléculas estão igualmente distribuídas em todas as direções. Por outro lado, uma molécula na superfície está em contato com menos moléculas do seu meio, experimentando assim uma força resultante de atração dirigida para o interior do material. A consequência dessa atração é a minimização da área superficial.¹³⁵

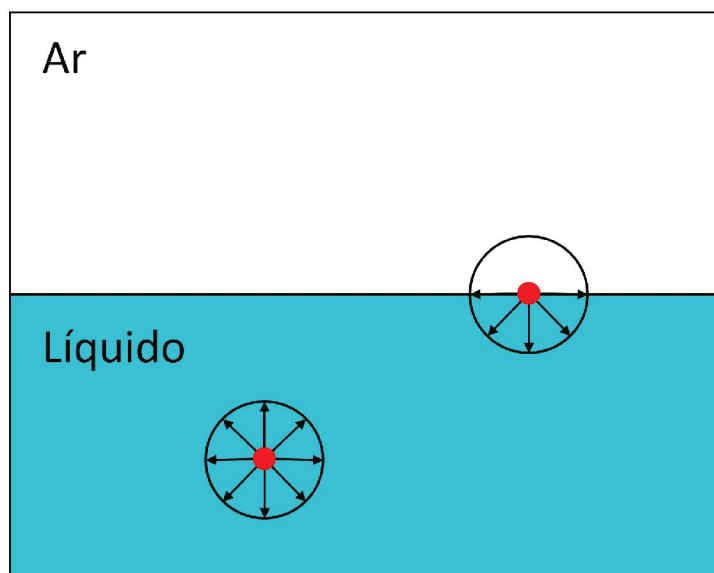


Figura 3. Arranjo esquemático ilustrando as interações que ocorrem com moléculas presentes na superfície e no interior de um líquido.

Dessa forma, é preciso fornecer energia para expandir uma superfície e a tensão interfacial (γ) é o trabalho reversível necessário para criar uma unidade de área na interface, sendo definida como a derivada da energia livre

de Gibbs total do sistema ∂G em relação à área interfacial A , à temperatura (T), pressão (p) e quantidade de matéria no sistema (n) constantes:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T,n} = \gamma \quad (4)$$

Existem vários métodos para a determinação de tensão superficial, alguns exemplos são: o método da ascensão capilar, da gota pendente, da pressão máxima da bolha, do anel de Du Nouy, da placa de Wilhelmy e do peso da gota. Aqui serão descritos apenas dois deles: o método da gota pendente e o método do peso da gota, pois ambos foram usados para obter os dados de tensão superficial apresentados nessa tese.

O método da gota pendente

Este consiste na determinação do perfil de uma gota de um líquido suspensa na ponta de um capilar. Quando a gota está em equilíbrio mecânico, seu perfil deve satisfazer à equação de Laplace (5).¹³⁶

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5)$$

onde Δp é a diferença de pressão através da interface, γ é a tensão superficial e $r_{1,2}$ são os raios de curvatura.

A descrição dos raios de curvatura de uma gota pendente é feita por meio de uma equação diferencial que não possui soluções analíticas o que torna seu uso pouco simples. No entanto, o desenvolvimento de computadores e de software para cálculo e processamento digital de imagens tornou a

determinação da tensão superficial pelo método da gota pendente extremamente rápida e fácil.¹³⁷

O método do peso da gota

Proposto inicialmente por Tate, o método do peso da gota consiste em pesar um número de gotas que tenham caído de um tubo capilar de raio conhecido e de eixo vertical.¹³⁶ Este método é baseado no conceito do equilíbrio entre forças opostas agindo sobre um corpo. Assim, uma gota de líquido pendente em um capilar só irá desprender-se quando a força exercida pela gravidade se igualar às forças de superfície que mantêm as moléculas do líquido unidas (equação 6). Porém, durante o processo de gotejamento cerca de 2/3 do líquido permanece ligado ao tubo, então para corrigir este problema adiciona-se um fator de correção à equação.¹³⁸

$$\gamma = \frac{mgf}{2\pi r} \quad (6)$$

onde γ é a tensão superficial, m é a massa da gota (previamente calculada), g é a aceleração da gravidade, r é o raio de um tubo capilar (neste caso a agulha) e f é o fator de correção.

1.7.3 Propriedades químicas e morfológicas.

1.7.3.1 Microscopia de força atômica: topografia e contraste de fase.

A microscopia de força atômica faz parte da família das microscopias de sonda que consiste na varredura de uma amostra com uma ponteira muito fina presa à extremidade de um cantilever (ou viga de balanço) e que é sensível às forças de interação entre os átomos da ponteira e os da amostra. As imagens adquiridas contêm informações sobre a camada mais superficial da amostra, não sendo possível mapear características do seu interior. Em consequência dos vários tipos de interações ponteira-amostra que podem ocorrer, além de medidas de topografia, esses microscópios permitem mapear uma série de outras propriedades da amostra, como forças elétricas e magnéticas, condutividade térmica, forças de adesão e dureza, entre outras.

Dessa forma, existem diversas técnicas derivadas de AFM para obtenção de imagens, como a microscopia de força magnética, microscopia de força elétrica, microscopia de potencial elétrico, microscopia de força lateral, microscopia de contraste de fase, e microscopia de força pulsada, só para citar algumas.

O contraste de fase¹³⁹ constitui-se em uma importante extensão da microscopia de força atômica (AFM) na qual uma ponteira de silício, oscilando em sua frequência natural, toca a amostra periodicamente e a interação entre a sonda e a amostra leva a mudanças na frequência, amplitude e fase da oscilação.

Frequentemente, as imagens topográficas são geradas mantendo-se a amplitude da oscilação constante por meio de um sistema de realimentação. A imagem de fase pode ser adquirida simultaneamente, cujo contraste é determinado pela defasagem do sinal. Esta imagem pode revelar vários tipos de heterogeneidades relacionadas à capacidade de dissipação da energia mecânica pela superfície.

Os principais fatores de dissipação de energia mecânica da sonda e consequente alteração de fase são as propriedades viscoelásticas, adesivas e topográficas da região que está sendo examinada.

1.7.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X.

XPS é uma poderosa técnica de análise que permite determinar qualitativamente e quantitativamente a composição química de uma superfície em uma profundidade de até 10 nm. Além disso, pode-se obter informações sobre o ambiente químico no qual determinado elemento se encontra, bem como, seu estado eletrônico. Esta técnica é empregada em estudos de adsorção, catálise, corrosão, oxidação, entre outros.

A análise de superfície de um material é realizada pelo XPS através da análise da energia dos elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-x monoenergéticos. Raios-x Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV) são os comumente utilizados. Estes fótons têm uma força de penetração no sólido, limitada na ordem de 1 a 10 micrômetros. Eles interagem com os átomos na região da superfície, pelo efeito fotoelétrico, causando a emissão de elétrons (equação 7).

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (7)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton e φ a função trabalho do espectrômetro.

Instrumentos de XPS consistem em uma fonte de raio-x, um analisador de energia para os fotoelétrons, e um detector de elétrons (Figura 4). A análise para identificação de fotoelétrons requer que a amostra seja colocada em uma

câmara de alto vácuo. Considerando que a energia de fotoelétron depende de energia do raio-x, a fonte de excitação deve ser monocromática. A energia do fotoelétron é analisada por um analisador eletrostático, e os fotoelétrons são identificados por um tubo multiplicador de elétron ou um detector multicanal.

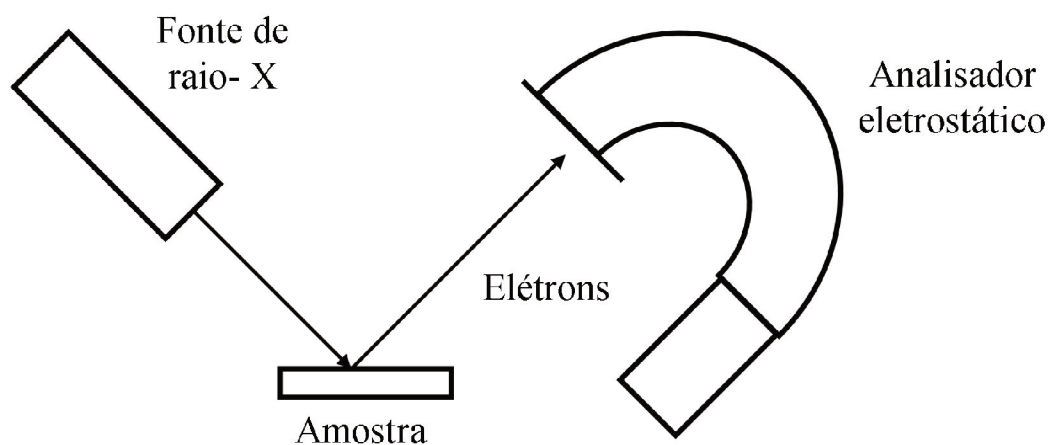


Figura 4. Arranjo esquemático do funcionamento de um aparelho de XPS.

Capítulo 2. Eletrização de água e efeito das cargas sobre suas propriedades físico-químicas.

2.1 Objetivo.

Quantificar excessos de carga em água através de experimentos simples e reprodutíveis e verificar o efeito das cargas elétricas em suas propriedades físico-químicas, tais como a tensão superficial e a densidade. Outros objetivos foram verificar a validade de modelos pré-existentes de eletrização e estabilidade de líquidos carregados, bem como avaliar a influência dos efeitos concorrentes de campo elétrico e potencial elétrico sobre a eletrização dos líquidos.

2.2 Parte experimental.

2.2.1 Amostras e procedimento experimental.

Dois arranjos experimentais distintos (Figura 5) foram usados para eletrizar gotas de água deionizada MilliQ (resistividade: $18\text{M}\Omega\text{cm}$). O primeiro (Figura 5a) consistiu de uma agulha metálica de aço inoxidável (diâmetro interno = 1,60 mm e diâmetro externo = 2,00 mm) acoplada a uma bomba de seringa Cole Palmer modelo 74900-00 que foi calibrada antes do uso.

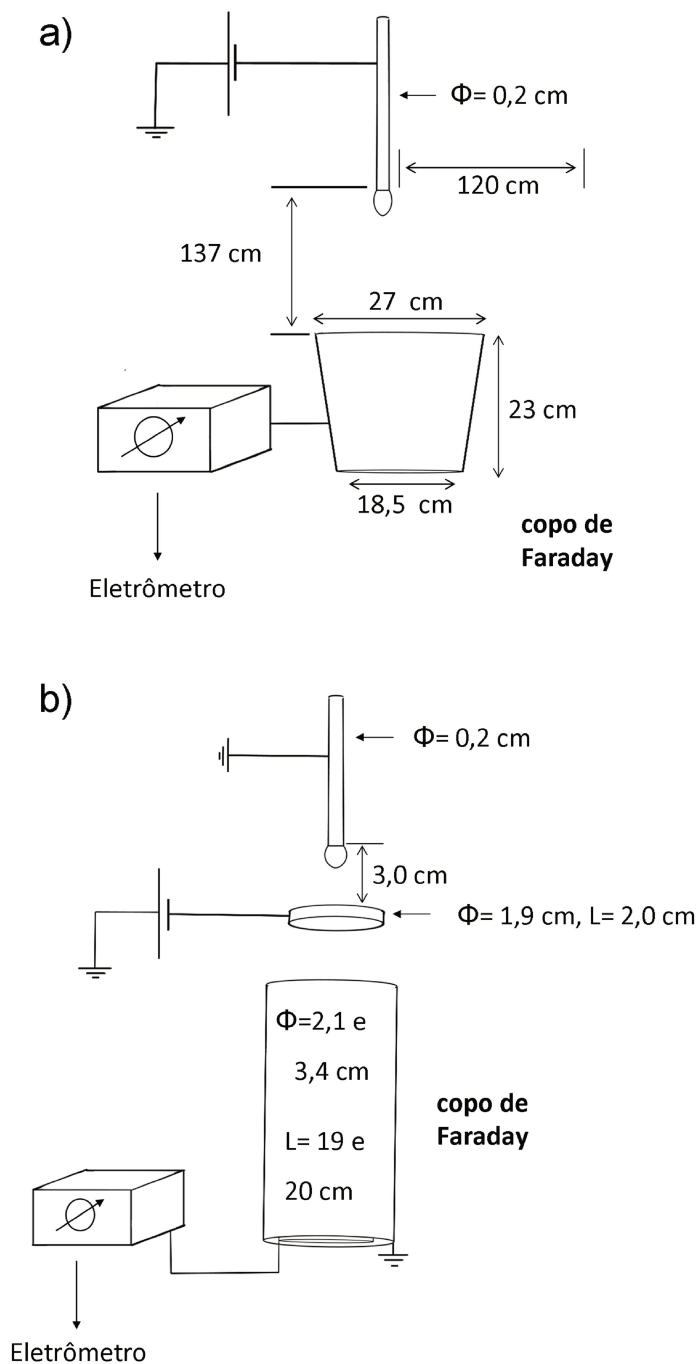


Figura 5. Arranjo esquemático do aparato experimental usado para produzir gotas de água eletrizadas (a) pelo contato com uma superfície metálica polarizada (b) e por indução de cargas elétricas em uma gota de água neutra formada em uma agulha metálica aterrada.

A agulha foi polarizada usando duas fontes de alta tensão: uma fonte Keithley 2410 que permite o uso de potenciais dentro da faixa de ± 1 kV e uma fonte Instrum São Paulo, que gera potenciais dentro da faixa de 0 a -10 kV. A fonte de tensão Instrum foi calibrada usando uma ponte de resistores com resistências na ordem de megaohm.

A agulha foi polarizada usando duas fontes de alta tensão: uma fonte Keithley 2410 que permite o uso de potenciais dentro da faixa de ± 1 kV e uma fonte Instrum São Paulo, que gera potenciais dentro da faixa de 0 a -10 kV. A fonte de tensão Instrum foi calibrada usando uma ponte de resistores com resistências na ordem de megaohm.

As gotas de água formadas na agulha polarizada foram coletadas em um copo de Faraday acoplado a um eletrômetro Keithley 6514, que mede carga, potencial, resistência e corrente elétrica. Dois copos de Faraday distintos foram usados, um deles era formado por dois cilindros de cobre concêntricos (diâmetro interno = 2,1 e 3,4 cm e comprimento = 19,0 e 20,0 cm), no qual o cilindro interno era eletricamente isolado e o externo aterrado. Os cilindros de cobre foram polidos antes do uso e o cilindro interno foi isolado usando anéis de espuma de polietileno. O outro copo de Faraday consistiu de uma balde de alumínio, que foi isolado dentro de uma gaiola de Faraday ampla, construída forrando as paredes de uma sala com dimensões de 3 x 3 X 2,6 m³ com folhas e telas de metal. Além de evitar a interferência de um campo elétrico externo, a finalidade desta sala blindada foi manter as superfícies aterradas tão longe quanto possível da agulha polarizada a fim de minimizar o efeito do campo elétrico.

No segundo arranjo experimental (Figura 5b), um anel metálico foi posicionado entre a agulha metálica e o copo de Faraday de cobre de forma a permitir que gotas de água formadas na agulha aterrada passassem pelo centro

do anel polarizado. Dois tipos de anel foram utilizados: um de metal (possuindo diâmetro interno de 1,9cm e altura de 2,0cm) e outro de plástico (com diâmetro interno de 0,64 cm e altura de 0,48 cm). O primeiro anel foi polarizado usando a fonte de tensão Keithley, enquanto o outro foi eletrizado por um dispositivo piezoelétrico, que gera descarga corona.

Durante os experimentos a temperatura e umidade atmosférica foram medidas usando um termo-higrômetro modelo MT-242 da Minipa.

2.2.2 Calibração dos instrumentos.

2.2.2.1 *Calibração da bomba de seringa.*

Para calibração da bomba de seringa Cole Palmer modelo 74900-00 gotas de água formadas em uma agulha acoplada a bomba de seringa foram coletadas em um tubo de ensaio. A água foi bombeada em diferentes vazões durante um minuto. A massa (m) de água coletada foi determinada por pesagem em balança analítica. Conhecendo-se a massa de água e a sua densidade (d) na temperatura do ensaio, calcula-se o volume (v) escoado pela bomba de seringa através da equação 8.

$$d = \frac{m}{v} \quad (8)$$

A curva de calibração foi construída a partir dos valores calculados de volume que foram correlacionados com as respectivas vazões nominais.

2.2.2.2 Calibração da fonte de alta tensão.

A calibração da fonte Instrum São Paulo foi feita usando uma ponte de resistores que foi construída conectando 11 resistores, dos quais 10 possuem resistências nominais de 10 MΩ e 1 possui resistência nominal de 10 kΩ. O valor de resistência real dos resistores foi aferido pelo eletrômetro Keithley 6514 e após esta medida eles foram conectados em série. A saída da fonte de tensão foi conectada em uma das extremidades da ponte de resistores e o eletrômetro Keithley 6514 foi conectado no resistor de menor resistência que estava localizado na extremidade oposta (Figura 6). Usando o eletrômetro media-se o potencial que passava através do último resistor da ponte e obtinha-se a corrente (i) através da relação entre resistência (R) e potencial (U) (Equação 9).

$$U = Ri \quad (9)$$

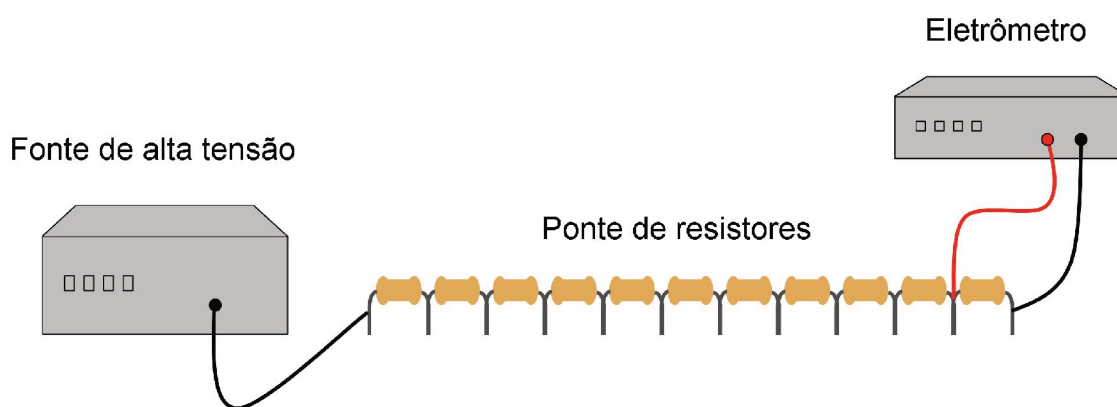


Figura 6. Arranjo esquemático mostrando o experimento utilizado para calibrar a fonte de alta tensão.

Sabendo que a corrente elétrica que passa através de resistores ligados em série não varia, é possível determinar a diferença de potencial em toda a ponte de resistores.

Este procedimento foi feito em diferentes potenciais e o valor obtido usando a ponte de resistores foi utilizado para construir a curva de calibração.

2.2.3 Medidas de tensão superficial.

A tensão superficial das gotas de água eletrizadas foi obtida usando o aparelho Kruss Easy drop DSA 20, que consiste basicamente em um sistema automatizado de bombeamento de líquidos, uma câmera CCD, um sistema de iluminação e um software de tratamento de imagens. Um volume adequado de líquido é bombeado através da agulha formando uma gota pendente em sua ponta. A imagem da gota pendente é adquirida pela câmera CCD, e o software processa esta imagem extraindo o seu perfil a partir do qual são obtidos os raios de curvatura que são usados para calcular a tensão superficial pelo método da gota pendente. Para obter-se a tensão superficial de água deionizada em diferentes potenciais, um dos terminais da fonte de alta tensão foi acoplado à agulha do aparelho (Figura 7).

Nesses experimentos, as superfícies aterradas estão a 5,5 cm da gota pendente. Além da tensão superficial e do ângulo de contato, o software do aparelho também calcula outras propriedades usando o perfil, como área e volume da gota.

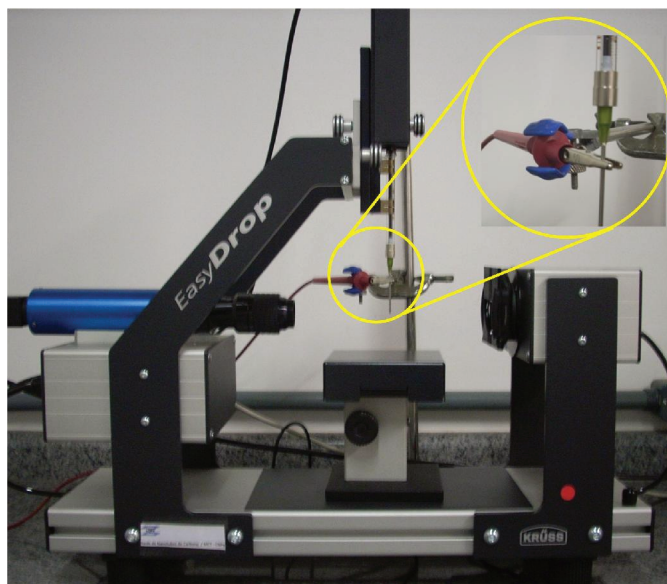


Figura 7. Fotografia do aparelho usado para medir tensão superficial. O círculo maior é uma ampliação da imagem contida no círculo menor que mostra o terminal da fonte de tensão conectado a agulha do aparelho *Easy drop*.

2.3 Resultados e Discussão.

2.3.1. Excesso de cargas na água.

Gotas eletrizadas foram obtidas ao bombear-se água através de uma agulha polarizada em um determinado potencial. Um resultado típico deste experimento é mostrado na Figura 8a, que exibe o registro de carga, medida em eletrômetro, das gotas coletadas em um copo de Faraday. O eixo do tempo segue o protocolo descrito abaixo:

- a) Inicialmente, registra-se a linha base de carga quando a água não está gotejando e a agulha não está sendo polarizada;
- b) Em seguida, a carga é registrada quando a água flui pela agulha suspensa, ou seja, sem que ela esteja aterrada ou eletrizada;

c) Posteriormente, os valores de carga são obtidos quando a água flui através da agulha sob $0 \pm 0,0002$ V (usando a fonte de tensão Keithley) ou 6 ± 2 V (menor saída de tensão da fonte Instrum);

d) A seguir, registra-se a carga quando a água continua a fluir, mas a agulha é polarizada no potencial desejado dentro da faixa de -9000 a +1000 V, conseguida usando as duas fontes de tensão;

e) Como a etapa c;

f) Como a etapa b;

g) Como a etapa a.

Cada etapa do protocolo dura 60 segundos, exceto a etapa d, na qual o potencial elétrico é aplicado na agulha durante 240 segundos. Outra exceção ocorre no experimento onde as gotas são formadas sob -9 kV, durante a etapa d, a agulha fica polarizada por 120 segundos, para evitar que a carga total acumulada ultrapasse a faixa de leitura do eletrômetro.

Analisando o gráfico da Figura 8a, pode-se observar que a água adquire excesso de cargas elétricas quando potenciais positivos ou negativos são aplicados na agulha metálica (etapa d). Além disso, nota-se que o sinal das cargas é sempre igual ao sinal do potencial na agulha.

Por outro lado, a carga detectada quando as gotas são formadas sob 0 e 6 V (etapa c) ou a partir de uma agulha suspensa (etapa b) é muito inferior e está na ordem de 10^{-8} C, igual aos valores lidos quando a linha base é registrada (etapa a). Os valores de carga acumulada em cada etapa do experimento estão apresentados na Tabela 1. Em alguns casos, os valores obtidos na etapa d chegam a ser quatro ordens de grandeza maior do que aqueles observados em qualquer outra etapa.

Outra observação que pôde ser feita a partir da Figura 8a é que cada gota eletrizada que atinge o copo de Faraday causa um incremento de carga.

A Figura 8b construída pela ampliação da etapa d deixa evidente esta particularidade do experimento. O gráfico obtido apresenta formato de uma escada onde os degraus representam as gotas coletadas.

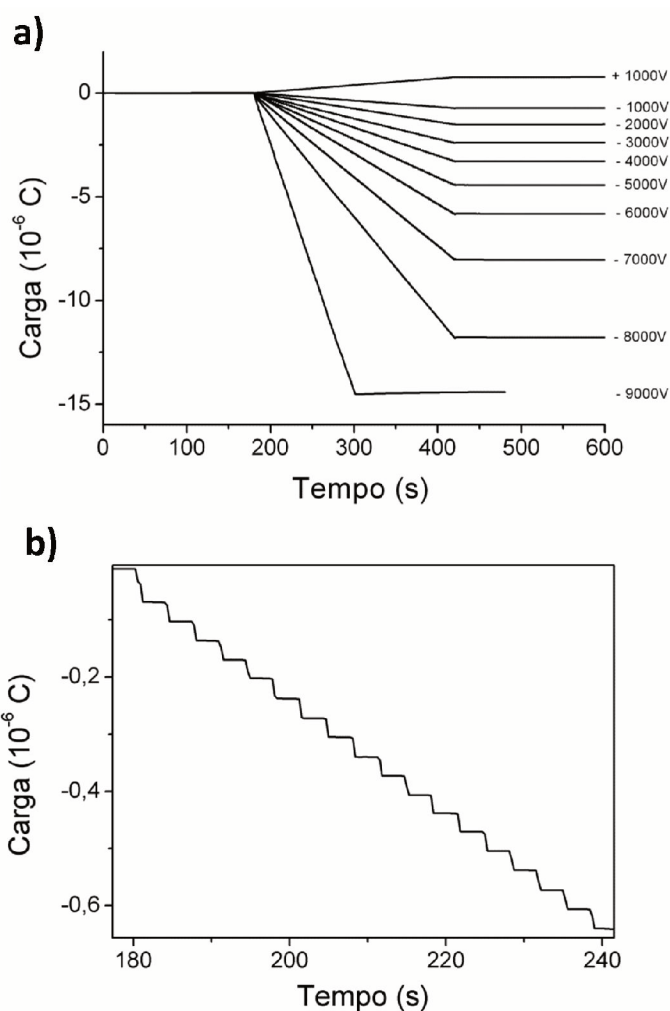


Figura 8. a) Carga da água gotejando numa vazão de 33,3 ml/h através de uma agulha submetida a diferentes potenciais. b) Ampliação da etapa d, onde um potencial de -3 kV é aplicado na agulha. Neste conjunto de experimentos a distância entre a ponta da agulha e o objeto aterrado mais próximo é 1 m e a taxa de aquisição de carga pelo eletrômetro é de aproximadamente 0,3 s.

Tabela 1. Carga acumulada em cada etapa extraída da Figura 8a.

Tempo (min) ^a	Etapa	Carga acumulada (10^{-8} C) sob potencial (kV)									
		+1 ^b	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9
0-1	A	-0,2	-0,1	0,3	-0,9	-0,06	-0,04	0,3	0,3	0,2	0,2
1-2	B	-0,3	0,3	0,3	-0,04	-0,05	-0,06	-0,2	-0,3	-0,4	-0,4
2-3	C	-0,4	0,3	0,2	-0,03	-0,02	-0,09	-0,2	-0,1	-0,3	-0,4
3-7	D	74	-74	-152	-240	-330	-443	-586	-803	-1183	-1450
7-8	E	0,6	0,8	-0,6	2	1,6	-1,9	4	-1,2	6	3,2
8-9	F	-0,1	0,1	-0,03	-0,3	-0,4	-0,5	-0,6	-0,6	-0,7	4,1
9-10	G	-0,3	0,4	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	1,1

^a A duração da etapa d quando a agulha estava polarizada em -9kV foi 2 min.

^bPotencial aplicado na agulha usando a fonte de tensão Keithley. Voltagens entre -1 e -9 kV foram aplicadas usando a fonte de tensão Instrum.

Medindo o volume de água bombeado e contando o número de gotas coletadas durante o experimento é possível calcular o volume das gotas, assim como, sua área, raio e massa. Os dois primeiros dados podem ser usados para obterem-se valores de carga por área e carga por volume, enquanto a massa pode ser aproveitada para calcular a tensão superficial das gotas pelo método do peso da gota¹³⁶ com as correções adequadas.¹³⁸

Os resultados obtidos através dos cálculos descritos acima são mostrados na Figura 9. A carga por área e por volume (Figura 9a) das gotas de água aumenta quando o módulo do potencial aplicado na agulha aumenta. Ambas as curvas são muito similares, apresentando um comportamento aproximadamente linear entre os valores de carga e potencial até cerca de -8 kV. No entanto, em potenciais mais negativos que este, observa-se uma

variação muito pronunciada na inclinação da curva. Coincidentemente, a faixa de potenciais mais negativos que -8kV corresponde a região na qual a tensão superficial torna-se negativa, ou seja, quando as gotas subdividem-se em gotículas bem pequenas. Esta ruptura da gota em gotículas leva a um aumento significativo da área superficial permitindo que uma concentração maior de carga seja acomodada em sua superfície e, portanto, levando a uma mudança de regime devido ao aumento abrupto na razão área/volume. A instabilidade das gotas será abordada mais profundamente nos tópicos seguintes.

Inversamente, a tensão superficial e o raio diminuem com o aumento do potencial em módulo (Figura 9b). Assim como no caso anterior, as curvas são muito semelhantes, o que é bastante aceitável já que a tensão superficial é função do raio da gota.

Excesso de carga também pode ser induzido em gotas de água mesmo quando não há contato direto com a superfície carregada (Figura 10a). Este resultado foi obtido fazendo gotas de água inicialmente neutras (formadas em uma agulha aterrada) passarem pelo centro de um anel metálico polarizado sem tocá-lo (Figura 10b) e está apresentado na Figura 10a. Inicialmente as gotas passam através do anel sob 0V , em seguida potenciais positivos são aplicados no anel em ordem crescente até chegar a 500 V e depois em ordem decrescente até retornar a 0V , o processo é então repetido, porém com potenciais negativos.

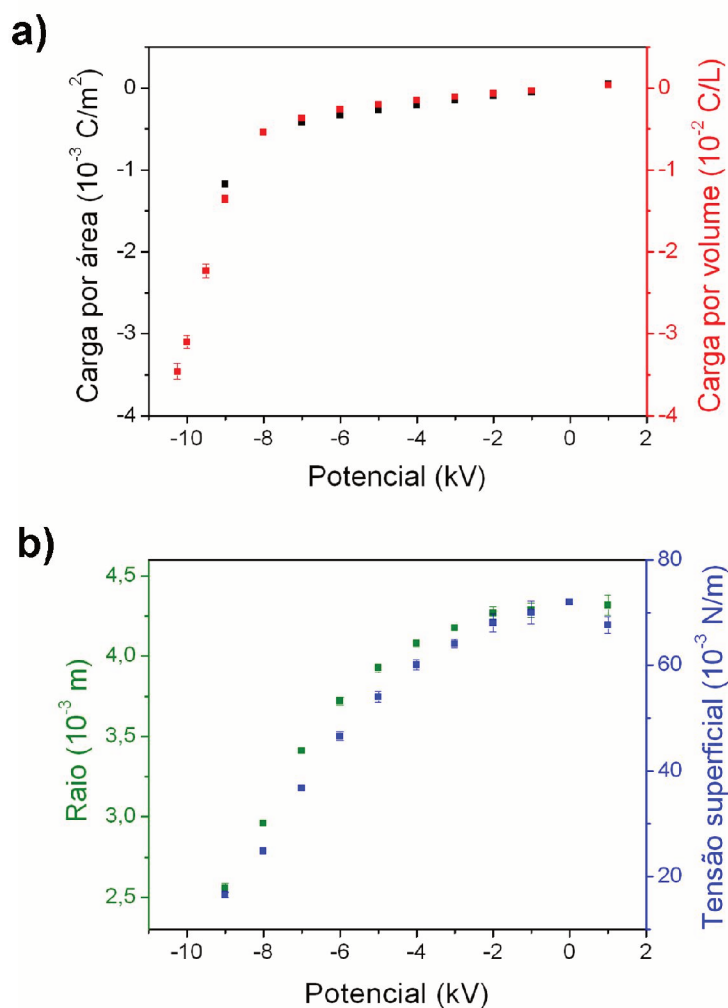


Figura 9. a) Carga por unidade de área e por unidade de volume como função do potencial aplicado na agulha. b) Raio e tensão superficial das gotas de água em função do potencial aplicado na agulha. As barras de erro são sempre mostradas, mas em alguns pontos são menores que o símbolo. A distância mínima entre a ponta da agulha e qualquer superfície aterrada foi de 1,1 m, para minimizar a força do campo elétrico.

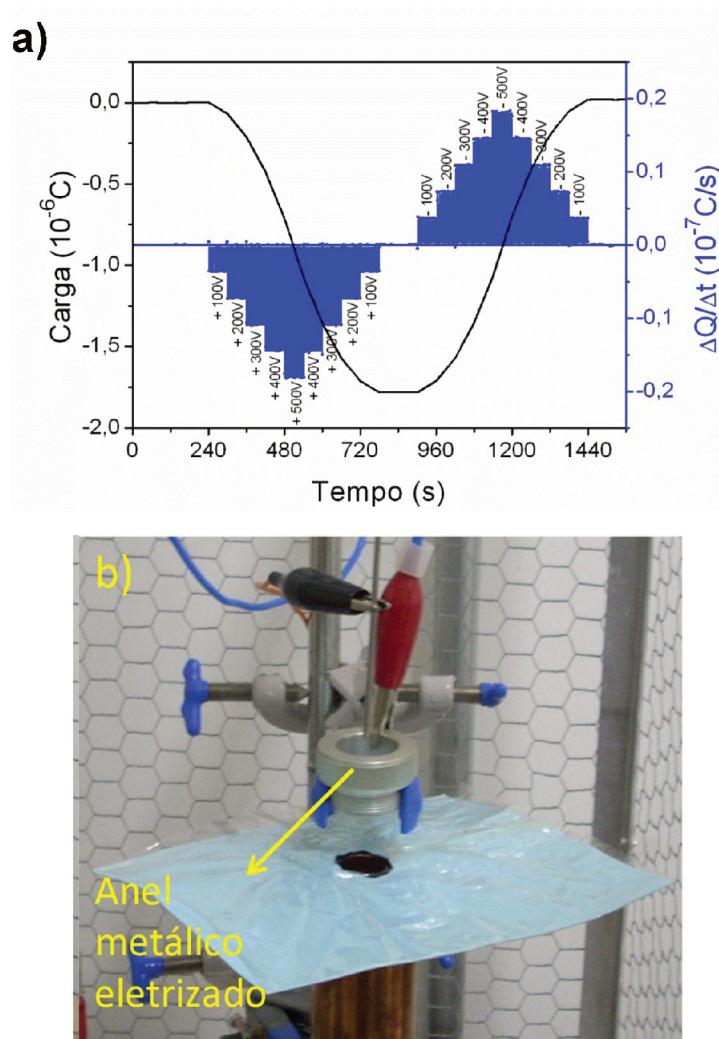


Figura 10. a) Carga (linha preta) e corrente elétrica de gotas individuais (linha azul) obtidas quando água gotejando de uma agulha aterrada passa pelo centro de um anel metálico polarizado. Os valores de corrente elétrica são calculados dividindo o incremento de carga pelo intervalo de tempo correspondente. b) Arranjo experimental utilizado para eletrizar gotas de água, por indução.

Nesse caso, as gotas também ficam eletrizadas, porém o sinal da carga é oposto ao do potencial aplicado no anel metálico. Outra singularidade observada é a simetria dos valores de carga acumulada (linha preta) e de corrente elétrica produzida pelas gotas individuais (linha azul) em torno dos

potenciais 0 V e +/- 500 V, respectivamente. Isto revela que cargas positivas ou negativas formadas durante o experimento podem ser completamente canceladas ou neutralizadas, assim como acontece em uma titulação. Além da simetria também ficam evidentes a alta reprodutibilidade e a linearidade dos valores obtidos dentro das condições experimentais escolhidas.

Gotas eletrizadas por indução também podem ser obtidas usando um indutor de plástico previamente eletrizado com um dispositivo piezelétrico que gera íons corona (Figura 11a). Assim como no experimento descrito acima, o anel de plástico foi colocado embaixo da agulha aterrada, permitindo então que as gotas neutras pudessem passar pelo seu centro (Figura 11b). Inicialmente o indutor foi eletrizado com descargas positivas e a carga foi registrada durante todo o experimento que consistiu em etapas com e sem gotejamento, sendo que a vazão foi alterada a cada nova etapa de gotejamento. Após 600 segundos, o indutor foi eletrizado com descargas negativas e o experimento prosseguiu de maneira similar à descrita para os potenciais positivos. O potencial no indutor foi monitorado usando um eletrodo de Kelvin 3800S-2 acoplado a um voltímetro eletrostático Trek 368 A.

A carga medida quando as gotas são eletrizadas usando o indutor de plástico apresenta o mesmo padrão obtido nos experimentos com o anel metálico eletrizado, ou seja, o sinal da carga adquirida pelas gotas de água é sempre oposto ao do potencial no indutor. No entanto, diferente do experimento com o anel metálico onde a mudança na inclinação da curva é devido à alteração do potencial elétrico, no experimento com o indutor esta decorre principalmente da alteração na vazão do líquido. O aumento na vazão leva a formação de um maior número de gotas, e, portanto a um maior acúmulo de carga, considerando o mesmo intervalo de tempo.

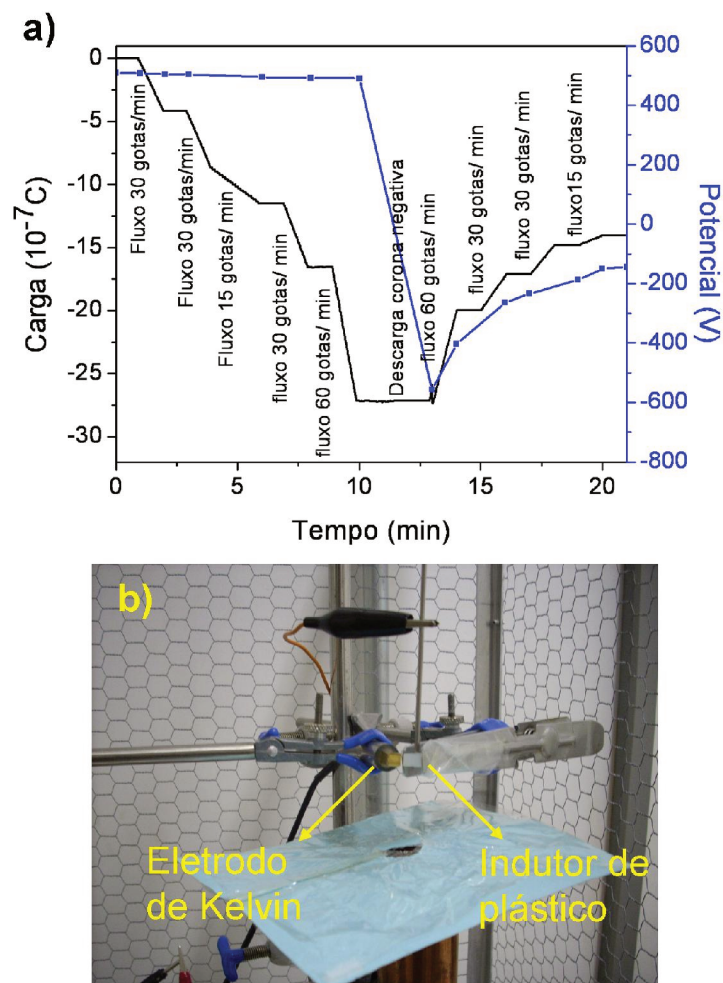


Figura 11. a) Carga (linha preta) registrada quando gotas de água atingem o copo de Faraday após passarem pelo centro de um anel de plástico eletrizado. A linha azul representa os valores de potencial no indutor. b) Fotografia do aparato experimental montado para obter as gotas eletrizadas.

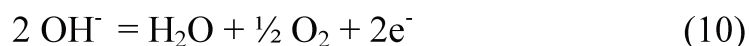
Apesar deste tipo de experimento ter a vantagem de produzir água eletrizada sem gasto de energia (não é preciso utilizar a fonte de alta tensão), há certa dificuldade de produzir resultados reprodutíveis, pois a estabilidade do potencial em dielétricos depende de fatores externos, como a umidade atmosférica.⁴⁵ Como pode ser observado na Figura 11a o potencial no indutor eletrizado com descargas corona diminui continuamente com o tempo, além

disso a dissipação do potencial é diferentes para cargas negativas e positivas dificultando a comparação entre os resultados.

1.3.2. Mecanismo de eletrização das gotas de água.

Gotas de água podem ser eletrizadas usando dois procedimentos distintos: pelo contato direto com um metal polarizado ou simplesmente expondo-as ao potencial eletrostático criado por um indutor, sem contato. Baseado nos resultados experimentais, os seguintes mecanismos são propostos para explicar a formação de excessos de carga em gotas de água:

(a) Eletrização por contato com superfície polarizada: água em contato direto com uma agulha positiva adquire cargas positivas, porque os íons negativos (OH^- , HCO_3^- e outros, oriundos da auto-ionização da água e da dissolução de gases da atmosfera) são atraídos para a superfície do metal onde são descarregados (equação 10).



Então, o líquido restante fica com excesso de íons H^+ que são transportados pelo gotejamento para o interior do copo de Faraday. De forma oposta, se a agulha metálica está negativa, íons H^+ são descarregados e as gotas de água que deixam a agulha metálica têm excesso de carga negativa (Figura 12a).

(b) Eletrização pela influência de um potencial eletrostático criado através do ar por um indutor metálico: água neutra passando pelo centro de um anel polarizado com potenciais positivos fica negativa, pois de acordo com

a equação do potencial eletroquímico, nessa condição, os íons H^+ se tornam instáveis. Para restaurar o equilíbrio esses íons deixam a gota na forma de clusters de água¹⁴⁰ e vão para a atmosfera (Figura 12b). Esse mecanismo é baseado no deslocamento do equilíbrio termodinâmico dos íons presentes em água pura sob a ação de um potencial elétrico e já foi usado anteriormente por este grupo de pesquisa para explicar fenômenos de eletrização em polímero, papel, sílica e metais sujeitos a um potencial eletrostático e/ou sob condições variáveis de umidade atmosférica.^{39-46,48,49} A evaporação de íons também é um dos modelos sugeridos para explicar a formação de gotículas altamente carregadas formadas por *electrospray*.^{141,142}

Um mecanismo semelhante ao descrito na Figura 12a foi sugerido por Kebarle e Verkerk¹⁴³ para explicar a formação de íons por *electrospray*, onde os eletrólitos presentes na solução são descarregados pelo contato com a superfície metálica. No entanto, o mecanismo aqui proposto não exige a presença de outros íons além de H^+ ou OH^- , quando a água purificada é usada como solvente.

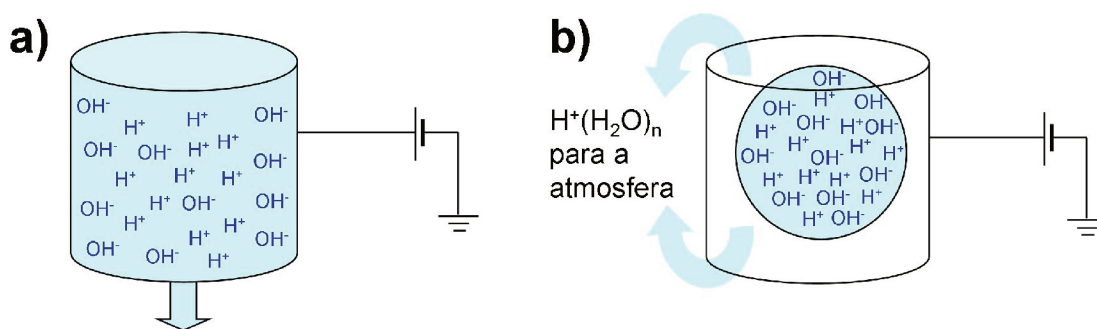


Figura 12. Desenho esquemático do mecanismo de eletrização de gotas de água (a) por uma agulha metálica eletrizada (b) por um anel metálico eletrizado.

2.3.3 Efeito sobre a tensão superficial.

Os resultados exibidos na Figura 9b mostram claramente que a presença de cargas em excesso nas gotas de água modifica sua tensão superficial. O método da gota pendente também pode ser usado para avaliar o efeito do potencial na tensão superficial e os resultados obtidos usando os métodos distintos (gota pendente e peso da gota) podem ser comparados.

Para isto a saída da fonte de tensão Keithley (que permite o uso de potenciais de ± 1 kV) foi acoplada a agulha do aparelho Easy drop (que realiza medidas de tensão superficial) e um típico resultado obtido mudando sucessivamente o potencial aplicado na agulha entre os valores desejados e 0 V é mostrado na Figura 13a. Neste caso também ocorre a redução da tensão superficial quando o potencial elétrico é aplicado, ou seja, quando as gotas estão eletricamente carregadas. No entanto, pode-se observar uma diferença entre os valores absolutos obtidos usando métodos distintos.

Esta incoerência fica evidente quando um gráfico de tensão superficial versus potencial (Figura 13b) é construído a partir de cinco replicatas distintas do experimento mostrado na Figura 13a. A equação (11) obtida pelo ajuste de uma função de segundo grau, aos pontos experimentais da Figura 13b, indica que a tensão superficial deve chegar a zero sob um potencial de $\pm 6,2$ kV, tornando-se negativa acima deste valor. Isto não está de acordo com os dados mostrados na Figura 9b, onde a tensão superficial em -6 kV é $46,6 \pm 0,8$ mN/m e pode tornar-se negativa além de -9 kV.

$$\gamma = 72,8 + 3,2 \times 10^{-5} V - 1,9 \times 10^{-6} V^2 \quad (11)$$

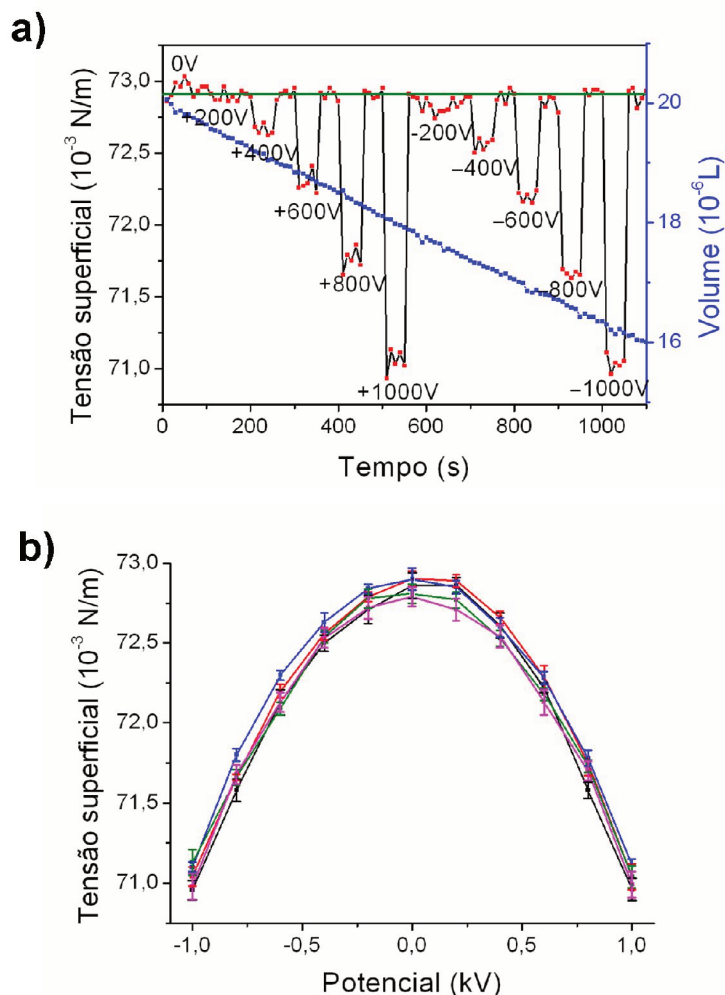


Figura 13. a) Medidas consecutivas de tensão superficial e volume em uma gota de água pendente que sucessivamente polarizada e aterrada. A linha verde é a media da tensão superficial a 0 V. b) Tensão superficial de água deionizada em função do potencial aplicado na agulha metálica. Distância entre a gota e a superfície aterrada mais próxima é 5,5 cm.

Alguns fatores podem ter contribuir para a diferença entre os valores de tensão superficial medidos quando métodos distintos são usados. No caso do peso da gota, foi observado em experimentos preliminares realizados em campo elétrico superior a 3 kV/m que algumas gotas desviavam de sua trajetória linear e não atingiam o copo de Faraday causando, assim, um erro na

contagem do número de gotas. Para evitar esta situação duas medidas foram tomadas: os experimentos foram realizados dentro da gaiola de Faraday ampla, onde o campo elétrico é menos intenso e o copo de Faraday anterior (cilindros de cobre concêntricos) foi substituído por outro com dimensões maiores.

Quando as medidas foram realizadas pelo método da gota pendente notou-se que a partir de -4 kV o cálculo de tensão superficial realizado pelo software é bastante prejudicado, pois a gota torna-se alongada dificultando o ajuste ao seu contorno. No entanto, a diferença entre os métodos é percebida mesmo em potenciais mais baixos, quando os valores de tensão superficial obtidos ainda são bastante confiáveis.

Por último, deve-se considerar a diferença na geometria usada em cada tipo de experimento, e, portanto, o campo elétrico é diferente. No caso da gota pendente, a distância entre a agulha e a superfície aterrada mais próxima é de 5,5 cm, quase 20 vezes menor que dentro da sala de Faraday ampla.

Outras observações podem ser feitas a partir da Figura 13a-b. Primeiro, quando a agulha está sob 0 V, ou seja, aterrada, a tensão superficial sempre retorna ao valor inicial de $72,8 \pm 0,2$ mN/m, revelando a ausência de qualquer histerese dentro da faixa de potenciais e escala de tempo usados. Também é possível observar que a curva de tensão superficial apresentada na Figura 13b tem a forma de uma parábola côncava, semelhante à curva observada em experimentos de eletrocapilaridade. Nesses experimentos, o ângulo de contato diminui quando uma diferença de potencial é aplicada entre um fio metálico inserido na gota séssil e um eletrodo metálico colocado abaixo de um substrato polimérico hidrofóbico, sobre o qual a gota é depositada.

As mudanças na tensão superficial também podem ser percebidas visualmente. Imagens representativas (Figura 14) foram extraídas de um vídeo

sobre o experimento de gotejamento de água a partir de uma agulha metálica polarizada, afastada de qualquer objeto aterrado em uma distância de aproximadamente 10 cm. Cada linha representa uma sequência de imagens sob um mesmo potencial. Dentro da mesma linha pode-se ver a gota em três momentos diferentes: no início de sua formação (coluna da esquerda), na metade do tempo de sua duração (coluna do centro) e momentos antes cair (coluna da direita).

Até -6 kV, as gotas mudam do formato quase esférico para um formato quase cilíndrico. Quando o potencial excede -7 kV as gotas se deformam em cones de Taylor, formando jatos e filetes de água, como observado em experimentos de eletrofição e electrospray, usado em espectroscopia de massas. Além disso, pequenas gotas de água são pulverizadas para fora do jato principal.

Quando o experimento é realizado dentro da gaiola de Faraday ampla (onde o eletrodo polarizado está separado a 1m de distância de qualquer objeto aterrado) a deformação e subdivisão espontânea das gotas só acontece quando o campo elétrico excede 9 kV/m, que é muito mais baixo do que o campo tipicamente usado em experimentos de electrospray (500 kV/m).

Efeitos eletrostáticos sobre a tensão superficial de líquidos dipolares sem excesso de carga líquida já foram considerados na literatura.¹⁴⁴ Os autores encontraram que um campo elétrico aplicado tende a reduzir a tensão de superfície termodinâmica, no entanto, eles estimaram que esse efeito deve ocorrer em um campo elétrico de aproximadamente 10^8 V/m, quando ruptura dielétrica já ocorre em muitos sistemas.

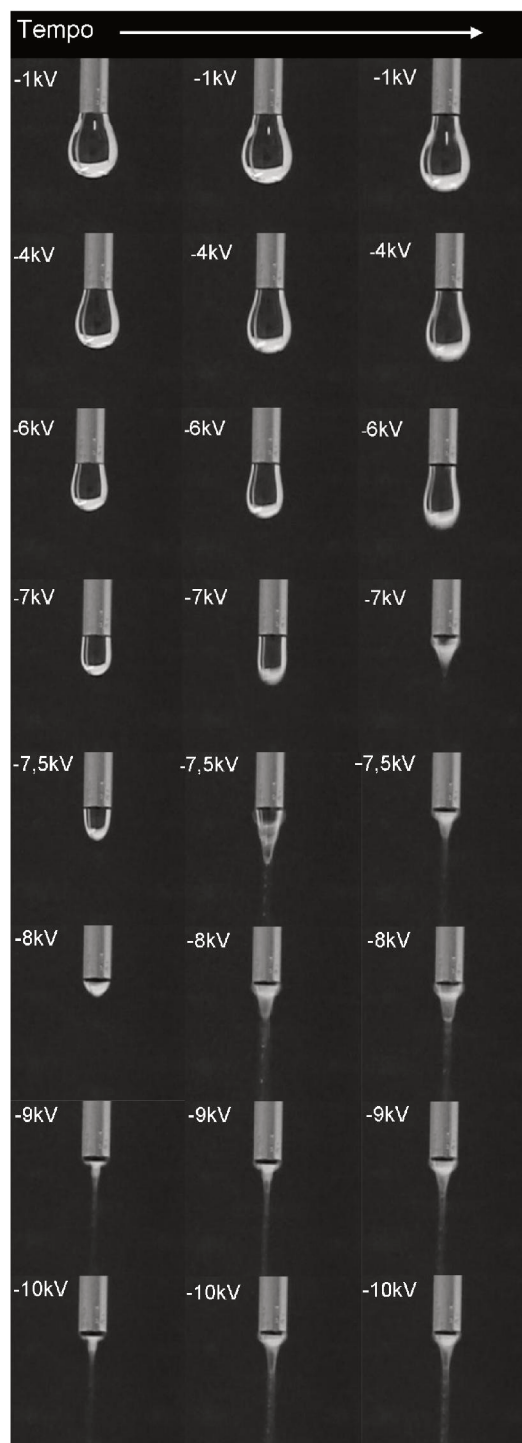


Figura 14. Gotas de água se formando na ponta de uma agulha polarizada esticam-se e deformam-se em cones de Taylor e jatos de água sob alta tensão. A distância entre a ponta da agulha e o objeto aterrado mais próximo é aproximadamente 10 cm e o fluxo de água é de 64,1 mL/h.

O aumento espontâneo da área superficial é oposto ao conceito habitual de minimização de área superficial que é esperado para uma gota de água sob a ação da gravidade, mas é consistente com a ideia de tensão superficial negativa. A ideia de tensão superficial negativa não é frequentemente encontrada, mas ela foi utilizada por autores importantes como Tolman¹⁴⁵ e Harkins¹⁴⁶ também é encontrada na literatura atual^{147,148} e pode ajudar a resolver algumas questões até agora pendentes.

2.3.4 Efeito sobre a densidade.

Como a tensão superficial é uma propriedade que envolve a interface de materiais, sua dependência com o potencial indica que no mínimo uma parte das espécies portadoras de carga (íons H^+ ou OH^-) deva estar na interface líquido/ar. No entanto, os resultados obtidos não revelam qualquer efeito que as cargas elétricas possam ter sobre o interior do líquido.

Durante a eletrização ocorrem a evaporação ou adsorção dos portadores de carga, que são íons solvatados por moléculas de água, levando a uma perda ou ganho de massa. Por outro lado, o raio das gotas diminui conforme o potencial aumenta podendo causar uma diminuição do seu volume. Desta forma, esses efeitos de variação de massa e volume em líquidos eletrizados podem levar a uma alteração em sua densidade.

Medidas de volume de uma gota pendente calculadas simultaneamente com a tensão superficial também estão apresentadas na Figura 13a. Podemos observar que o volume diminui linearmente com o tempo devido à evaporação da água, mas a taxa de evaporação não é alterada pela polarização da agulha

metálica. Este resultado nos permite inferir que a densidade da água não deve ser alterada pelo potencial, pois ela é uma propriedade dependente do volume.

Uma maneira simples de verificar esta hipótese é aplicar uma tensão elétrica em um fio metálico fino inserido dentro de um picnômetro parcialmente preenchido com água. Nenhum deslocamento do menisco ocorre quando o fio é polarizado comprovando que a densidade não muda macroscopicamente.

2.3.5 Estabilidade da água eletrizada.

Gotas com excesso de carga se tornam instáveis (Figura 14) devido ao desequilíbrio entre as forças coesivas e as forças eletrostáticas repulsivas (oriunda da repulsão mútua entre portadores de carga de mesmo sinal). A relação entre estas variáveis resulta na relação de Rayleigh que tem sido usada para prever a estabilidade de uma gota eletrizada. Resultados de razão de Rayleigh maiores que a unidade mostram que as forças repulsivas prevalecem sobre as forças coesivas. Nesta situação a gota torna-se instável deformando-se em formatos que favorecem a diminuição da repulsão entre as cargas.

O significado da relação de Rayleigh como preditor da estabilidade de líquidos também foi avaliado neste trabalho. Os dados apresentados na Figura 9a foram usados para calcular a razão de Rayleigh e estão apresentados na Figura 15. Os resultados revelam que o limite de Rayleigh já é completamente superado em todos os potenciais, mesmo em 1kV, quando a gota ainda não sofreu qualquer deformação. Isto mostra que sob condições usadas neste trabalho, gotas de água podem acumular uma quantidade elevada de carga sem sofrer deformação. Este resultado é bastante original e completamente

diferente de outros resultados tipicamente encontrados na literatura,⁸⁶⁻⁸⁸ nos quais a deformação da gota ocorre abaixo do limite de Rayleigh.

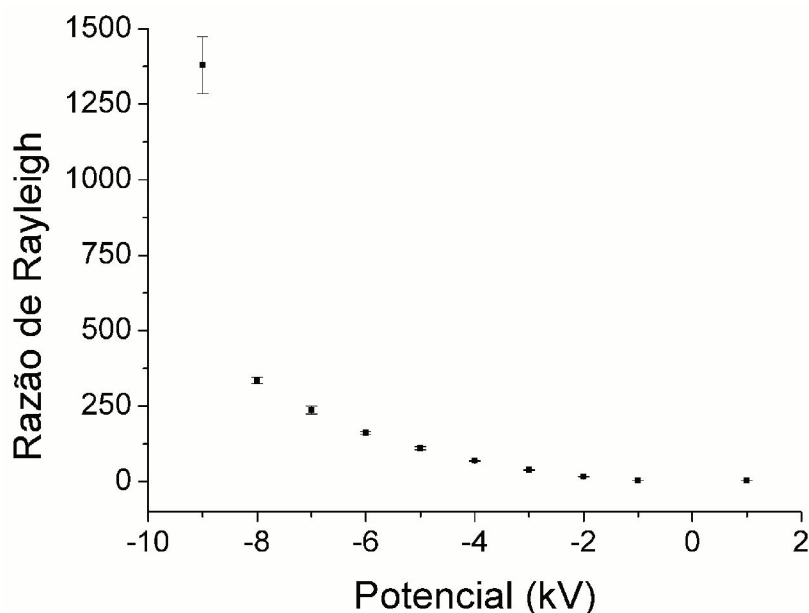


Figura 15. Raiz quadrada da razão de Rayleigh para gotas de água formadas sob campo elétrico baixo em diferentes potenciais.

A diferença entre os valores de razão de Rayleigh obtidos neste trabalho e aqueles encontrados na literatura representa mais uma evidência da influência do campo elétrico sobre as deformações sofridas por líquido. Nos experimentos relatados na literatura o campo elétrico, em geral, é muito mais elevado do que o campo usado nos experimentos desta tese. Como o campo elétrico tem o efeito de deformar objetos eletrizados, supomos que ele deva estar agindo sobre a gota aumentando sua área além do que seria esperado apenas pela repulsão entre os portadores de carga na superfície. Assim, a deformação causada pelo campo levaria a gota a uma subdivisão precoce, ou seja, antes que ela possa acumular a quantidade máxima de carga.

Para testar essa hipótese às medidas de tensão superficial foram realizadas em diferentes intensidades de campo elétrico, e os resultados obtidos são apresentados no tópico 2.3.6.

Além da razão de Rayleigh, outra relação também usada para verificar a quantidade de carga acumulada em uma interface eletrizada é a equação de Lippman (equação 12). Esta equação é resultado do esforço em modelar o fenômeno de eletrocapilaridade onde ocorre o acúmulo de cargas na interface água/mercúrio. No entanto, a equação de eletrocapilaridade que foi desenvolvida a partir da isoterma de Gibbs pode ser usada para tratar diversas interfaces eletrizadas incluindo a interface água/ar de uma gota eletrizada.

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\phi}\right)_{T,\mu} = -q \quad (12)$$

onde q é o excesso de carga por área superficial. A tensão e a carga superficiais são ambas conhecidas, mas a diferença de potencial na interface entre o líquido e o ar circundante ($\Delta\phi$) não é acessível devido à dificuldade de medir potencial elétrico na fase gasosa. Entretanto $\Delta\phi$ pode ser calculado resolvendo a equação (13).

$$\Delta\phi = \int_{\gamma(V=0)}^{\gamma} -\frac{1}{q(\gamma)} d\gamma \quad (13)$$

onde $q(\gamma)$ foi obtido pela regressão dos dados experimentais de carga por área e tensão superficial apresentados na Figura 9, dentro da faixa de potenciais aplicados de -1 a -7 kV.

A equação de regressão obtida é:

$$q(\gamma) = 0.24852\gamma^2 - 0.01656\gamma - 0.000112169 \quad (14)$$

A inserção da equação (14) na (13) gera a equação (15),

$$\Delta\phi = \int_{\gamma(V=0)}^{\gamma} -\frac{1}{0.24852\gamma^2 - 0.01656\gamma - 0.000112169} d\gamma \quad (15)$$

A equação (15) é uma função do tipo ($y = 1/ax^2+bx+c$) que pode ser integrada¹⁴⁹ resultando na equação (16):

$$\Delta\phi = -50.915906 \ln \left| \frac{0.497048\gamma - 0.0362003}{0.497048\gamma + 0.0030803} \right| \quad (16)$$

A equação 16 foi resolvida usando os dados experimentais de carga por área e tensão superficial apresentados na Figura 9 e os resultados de $\Delta\phi$ calculados estão na Figura 16, mostrando que a diferença de potencial entre a gota eletrizada e a atmosfera circundante é muito menor que o potencial aplicado na agulha onde as gotas são formadas. Por exemplo, a diferença de potencial na interface água/ar equivale a somente -14 ± 1 V, quando o potencial aplicado na agulha é -4kV.

A pequena diferença de potencial através da interface pode ser explicada considerando que a fase gasosa adjacente à interface, também contém uma concentração significativa de íons produzindo um potencial negativo grande com relação ao terra.

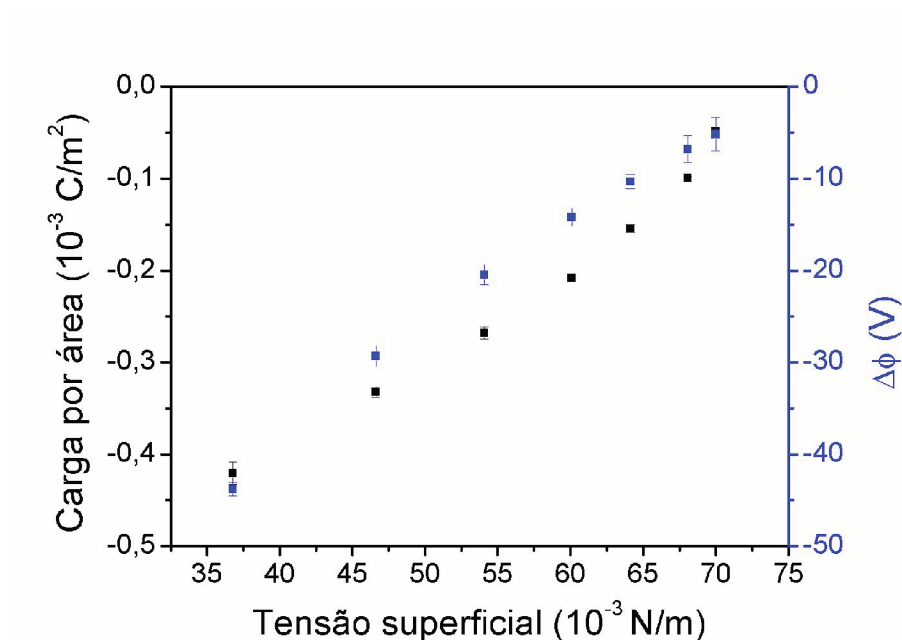


Figura 16. Diferença de potencial através da interface água/ar e carga por área como função da tensão superficial.

2.3.6 Efeito do campo elétrico sobre as medidas de tensão superficial.

Retomando a suposição de que um campo elétrico intenso influencia os valores de tensão superficial, as medidas foram repetidas posicionando uma placa de metal aterrada próximo à gota, em diferentes geometrias e distâncias. Os arranjos geométricos usados e os resultados obtidos são apresentados na Figura 17a-b, respectivamente.

Quanto menor a distância entre a gota e a placa aterrada, ou seja, quanto mais intenso é o campo elétrico, menor é a tensão superficial, aparentemente. É conhecido que um objeto eletrizado sofre atração por outro que esteja carregado com carga oposta. Quando o campo elétrico é muito intenso esta atração é bastante aumentada chegando a deformar objetos. Então, em um

campo elétrico intenso a atração entre a gota e o contra eletrodo (placa aterrada) leva ao aumento de sua área (a gota fica esticada) e, portanto a diminuição aparente da tensão superficial.

Anteriormente, Taflin e co-autores⁸⁷ já haviam feito a suposição de que a deformação e o colapso das gotas de líquido são principalmente influenciados pela presença de um campo elétrico muito intenso. Assim, medidas de tensão superficial confiáveis e água com bastante excesso de cargas são necessariamente obtidas sob um campo elétrico baixo, o que pode ser conseguido mantendo gotas de água eletrizadas tão longe quando possível de qualquer superfície aterrada.

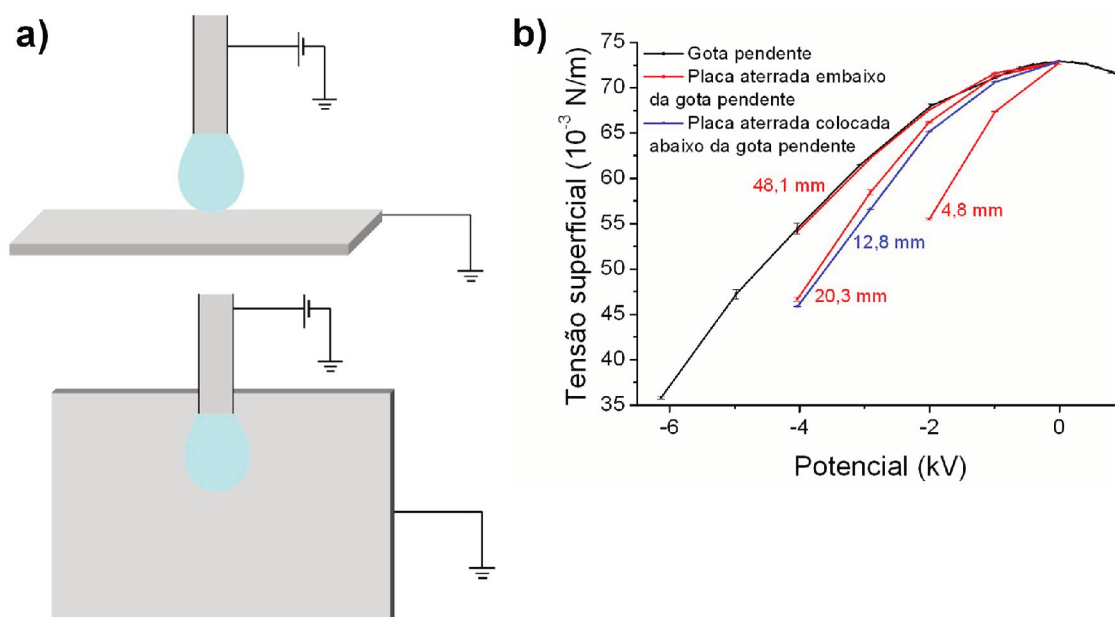


Figura 17. a) Figura esquemática do arranjo experimental usado para verificar a influência do campo elétrico, onde uma placa metálica aterrada foi colocada próxima à gota pendente. b) Medidas de tensão superficial em função do potencial, obtidas mudando a posição e distância da placa aterrada.

Capítulo 3. Eletrização de PEBD por descargas corona.

3.1 Objetivo.

Na segunda parte do trabalho, buscou-se obter informações macroscópicas e microscópicas sobre as superfícies de polietileno submetido ao tratamento por descargas corona com a finalidade de entender melhor o processo de eletrização envolvido no tratamento corona, visando não apenas a interface voltada para o eletrodo pontiagudo, mas também a interface voltada para o metal. Além disso, procurou-se avaliar o efeito da eletrização sobre a superfície do polímero.

3.2 Parte experimental.

3.2.1 Amostras e procedimento experimental.

As amostras foram preparadas a partir de um filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) com espessura de 140 μm moldado a sopro. O filme PEBD foi cortado em peças pequenas com dimensões de 10 x10 mm. As amostras cortadas foram colocadas dentro de um béquer contendo etanol, que foi levado a um banho ultrasônico por 10 minutos. Após a lavagem, as amostras foram deixadas sobre uma placa de alumínio e secaram a temperatura ambiente.

A identidade do polietileno foi comprovada através da análise por refletância total atenuada no infravermelho (Figura 18). O espectro de ATR foi obtido usando o aparelho Smiths IlluminatIR II acoplado a um

microscópio Olympus BX51. O filme de polietileno foi identificado de acordo com a base de dados Sadtler.

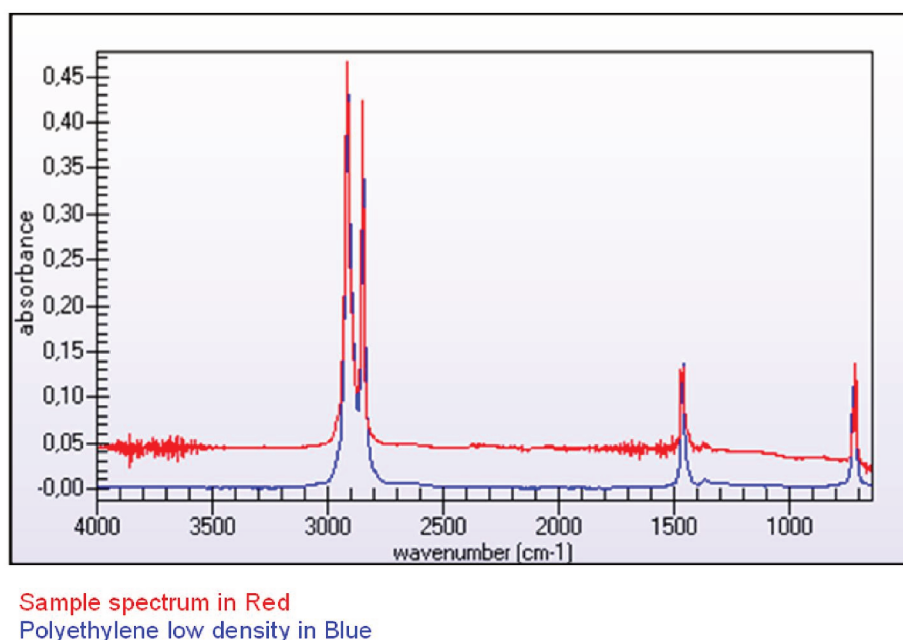


Figura 18. Espectro de infravermelho de refletância atenuada das amostras de polietileno de baixa densidade (linha vermelha) comparado com o espectro do mesmo material disponível na base de dados pelo aparelho Smiths IlluminatIR II (linha azul).

As amostras de polietileno foram eletrizadas por descarga corona, geradas em um arranjo experimental do tipo ponto-plano com polaridade invertida (Figura 19). Em um dispositivo corona convencional um eletrodo pontiagudo (agulha ou fio metálico) é polarizado e um eletrodo plano (placa metálica) é aterrado. No caso de um dispositivo com configuração invertida, o eletrodo pontiagudo é aterrado e o eletrodo plano é polarizado. A geometria invertida foi adotada para evitar a formação de jatos de água e gotículas de água,⁴⁶ como ocorre quando a geometria convencional é usada.

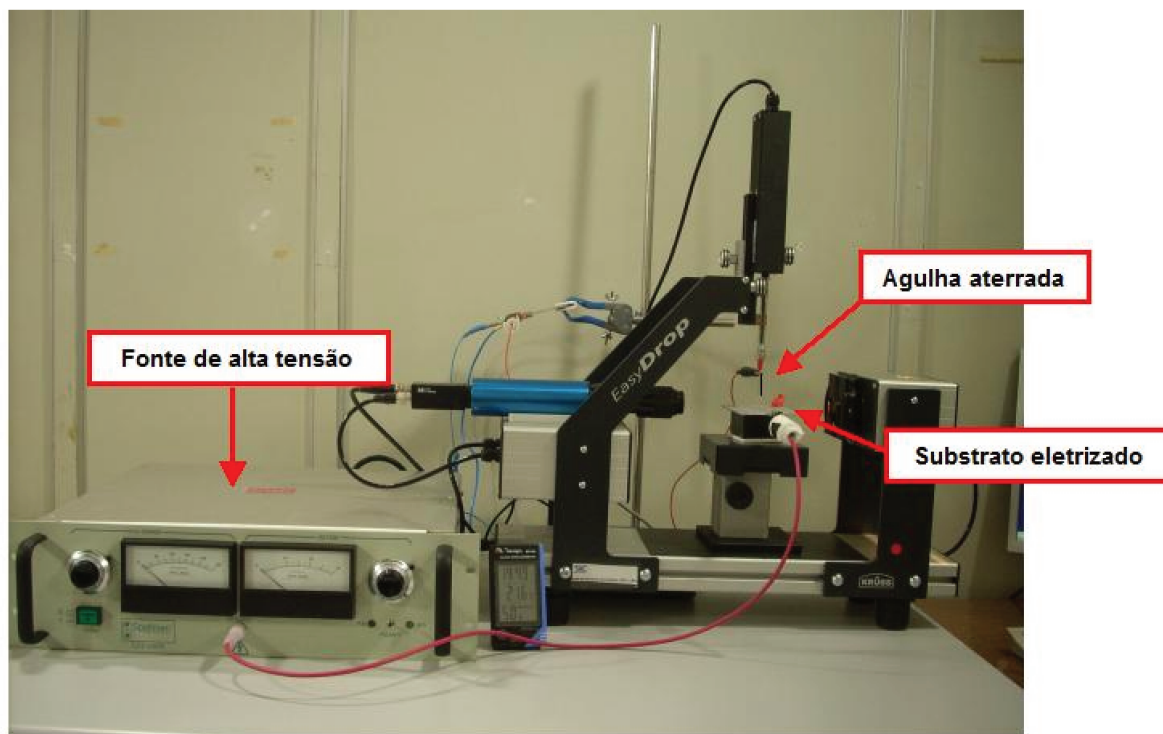


Figura 19. Fotografia do arranjo experimental usado para modificar a superfície de filmes de polietileno através do tratamento corona invertido e medir o ângulo de contato dos filmes após o tratamento corona. O aparelho Easy Drop foi adaptado para esta finalidade.

Experimentos preliminares foram realizados dentro de uma faixa de potências ± 4 a 7kV , no entanto mudanças significativas no ângulo de contato do polímero não foram observadas em $\pm 4\text{kV}$ e quando o potencial aplicado foi $\pm 7\text{kV}$ ocorreu fuga de corrente de um eletrodo para o outro. Por isso, potenciais positivos ($+ 5\text{kV}$ e $+ 6\text{kV}$) e negativos ($- 5\text{kV}$ e $- 6\text{kV}$) foram aplicados durante 3 minutos no eletrodo plano (uma placa de alumínio com dimensões de $7 \times 7\text{ cm}$) usando uma fonte de alta tensão Spellman CZE 1000R, que possui saída variável, até $\pm 30\text{kV}$. Uma agulha de aço inoxidável ($0,55\text{ mm}$ de diâmetro externo) preenchida com água deionizada foi aterrada. A distância entre os eletrodos foi fixada em 6 mm , proporcionando um campo

elétrico suficiente para vencer a rigidez dielétrica do ar.¹⁵⁰ A temperatura ($20^{\circ} \pm 2$ C) e a umidade relativa ($50\% \pm 2$ RH) foram controladas durante os experimentos.

3.2.2 Caracterização das amostras eletrizadas por descarga corona.

3.2.2.1 *Medidas de potencial eletrostático*

Mapas de potencial eletrostático foram obtidos imediatamente após as amostras serem submetidas à eletrização por descarga corona. O sistema de varredura consiste de um eletrodo de Kelvin (modelo 347, Trek Inc.) com limite de detecção de ± 3300 Volts e resolução espacial de 5×5 mm², acoplado a um braço mecânico que se movimenta em duas dimensões (eixos x e y) sobre as amostras e é controlado por um software (Optron, Campinas). O aparelho é montado dentro de um caixa de metal que é envolvida por um saco plástico para ajudar a controlar a umidade relativa.

Dentro da caixa a umidade foi controlada ajustando o fluxo de duas correntes de gases: uma consistindo de nitrogênio seco e a outra de vapor de água supersaturado obtida borbulhando-se nitrogênio através de água destilada. A temperatura e umidade dentro da caixa foram continuamente monitoradas usando um termo-higrômetro MT-242 da Minipa.

3.2.2.2 *Medidas e simulação de carga*

Após a eletrização por descargas corona, os filmes de polietileno são colocados dentro de um copo de Faraday acoplado a saída de um eletrômetro Keithley 610C e o excesso de carga é imediatamente obtido.

A densidade de cargas dos filmes de PE também foi determinada a partir das medidas de potencial eletrostático aplicando o princípio da sobreposição para a distribuição virtual de cargas, usando o procedimento previamente descrito. Cada pixel sobre o mapa de potencial eletrostático é um quadrado com 5 mm de lado, esta região é então representada por uma matriz de 500 x 500 pixels, onde as cargas virtuais são colocadas. O potencial V_T medido a 2 mm de distância da matriz é gerado por todas as cargas q_i ponderado pela distância r da carga ao ponto de medida e pode ser calculado usando um código C++ para a equação do princípio de sobreposição (Equação 17).

$$V_T = \sum_{i=1}^n V = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{r_i} \quad (17)$$

O valor de excesso de cargas por pixel é ajustado por aproximações sucessivas até o potencial calculado e medido apresentarem valores similares.

3.2.2.3 *Medidas de ângulo de contato*

Logo após a eletrização (dentro de um período de 20 a 60s), foram realizadas medidas de ângulo de contato para avaliar a modificação da superfície dos filmes de polietileno por meio das mudanças de molhabilidade. Para isso, uma gota séssil de água com volume de 5 μ L foi depositada sobre o substrato e o ângulo de contato foi medido usando o aparelho Easy Drop Kruss (Figura 19).

3.2.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X.

A composição química da superfície dos filmes de polietileno tratados por descarga corona foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons emitidos por raios-X usando um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha equipado com uma fonte de alumínio K α e analisador hemisférico VG-CLAMP-2.

3.2.2.5 Microscopia de contraste de fase

Imagens de topografia e contraste de fase foram obtidas no modo não-contato utilizando-se o microscópio Shimadzu SPM-9600. A ponteira de silício (Nanoworld) utilizada tem constante de mola de 42 N/m e frequência de ressonância de 320 kHz. As amostras analisadas antes e após o tratamento corona foram coladas no porta-amostra do microscópio com fita de carbono. As varreduras foram feitas em áreas de 10 μm^2 a uma velocidade de 0,3 Hz e digitalizadas em 512 $\times$ 512 pixels.

3.3 Resultados e Discussão.

3.3.1 Formação de dipolo macroscópico

Medidas de potencial eletrostático realizadas sobre filmes de polietileno eletrizados com descargas corona (Figura 20a-b) mostram que a face superior (que fica voltada para o eletrodo pontiagudo) adquire potenciais elétricos elevados variando entre ± 1500 a 1600 V, independentemente da configuração

experimental utilizada, convencional ou invertida, indicando que ambas as geometrias apresentam a mesma eficiência.

Além disso, o sinal do potencial lido sobre a superfície superior de polietileno é sempre igual ao sinal do eletrodo pontiagudo, mesmo quando ele está aterrado. Por exemplo, aplicando +6 kV na agulha (arranjo convencional) a superfície do polietileno se torna positiva $(1,5 \pm 0,05) \times 10^3$ V, do mesmo modo, quando -6 kV são aplicados na placa metálica (arranjo invertido), a agulha fica positiva em relação ao contra-eletrodo e o potencial adquirido na superfície do polietileno também é positivo $(1,6 \pm 0,1) \times 10^3$ V.

Inesperadamente, a superfície que fica diretamente em contato com o eletrodo placa (superfície inferior) também se eletriza, porém neste caso o sinal do potencial é oposto ao adquirido pela superfície superior. Embora o tratamento corona seja conhecido há décadas, a presença de cargas na face que não fica exposta à descarga foi descoberta recentemente ¹²⁶⁻¹²⁸ e os mecanismos envolvidos no processo ainda não estão estabelecidos.

Montanari *et al.*^{151,152} realizou medidas de carga em polietileno eletrizado pelo contato com um eletrodo metálico polarizado e descobriu que a injeção de cargas ocorre quando o campo elétrico é maior que 10 kV/mm. No presente trabalho, o campo elétrico atuando ao longo do filme devido às cargas depositadas na superfície superior é de aproximadamente 20 kV/mm, revelando que a eletrização da superfície inferior ocorre dentro do limite estabelecido por Montanari.

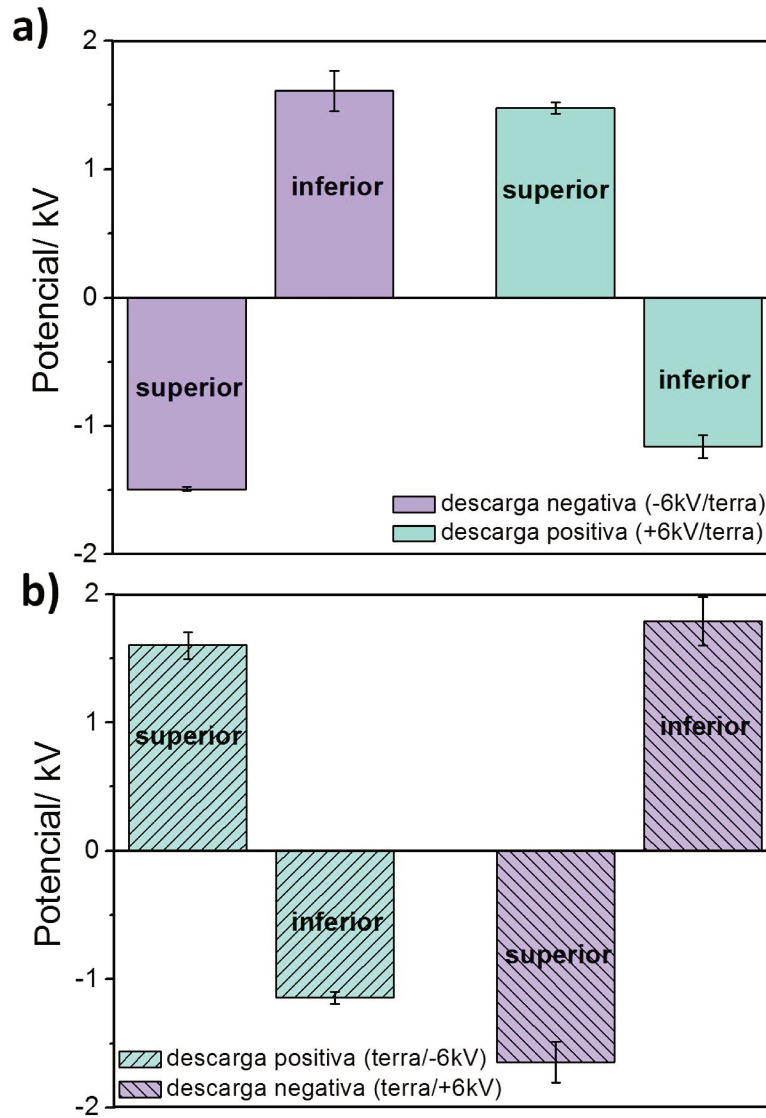


Figura 20. Potencial eletrostático medido sobre as superfícies de um filme de polietileno exposto ao eletrodo pontiagudo (face superior) e ao eletrodo plano (face inferior) eletrizados em um dispositivo corona (a) convencional e (b) invertido. As voltagens aplicadas nos eletrodos pontiagudo/plano estão indicadas na legenda.

O excesso de cargas depositadas sobre o filme de polietileno foi determinado por dois métodos distintos: através da simulação de cargas utilizando as medidas de potencial de superfície apresentadas na Figura 20b, e

inserindo o filme eletrizado no interior de um copo de Faraday acoplado a um eletrômetro para aquisição direta da carga.

Usando a simulação, a carga calculada sobre a superfície superior e inferior de um filme de polietileno eletrizado com descarga corona positiva é de $4,9 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$ e $-3,5 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$, respectivamente. Fazendo-se a diferença das cargas positivas e negativas, obtém-se que o excesso de cargas no filme todo é de $1,4 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$. Esse valor é inferior ao obtido através da medida direta de carga ($3,8 \times 10^{-10} \text{ C/cm}^2$), porém ambos estão na mesma ordem de grandeza e mostram que o excesso de carga no filme de PE tem sempre o mesmo sinal do potencial eletrodo de descarga.

Além disso, através da medida de carga, pode-se estimar uma concentração de aproximadamente 30 portadores de carga por μm^2 . É importante notar que mesmo uma baixa concentração de portadores de carga leva a potenciais eletrostáticos maiores que 1000 V em cada superfície.

A observação do filme eletrizado em um campo elétrico fornece evidências visíveis de sua natureza dipolar. Uma amostra de polietileno tratado com descarga corona foi suspensa usando uma linha fina de algodão e colocada entre dois eletrodos paralelos afastados 40 mm um do outro. Potenciais variando entre 0 a 2 kV ou 0 a -2 kV foram gradualmente aplicados em um dos eletrodos enquanto outro foi mantido aterrado. O experimento foi gravado com uma câmera Canon EOS 500D e as imagens extraídas do vídeo mostram o comportamento do filme de polietileno tratado com corona positiva enquanto potenciais elétricos positivos e negativos são aplicados no eletrodo à esquerda (Figura 21e Figura 22). Em ambas as figuras pode-se notar um pequeno quadrado feito de fita de cobre sobre a superfície do polietileno suspenso. Este quadrado de cobre foi intencionalmente colocado sobre a

superfície do polímero eletrizada negativamente para fornecer um ponto de referência.

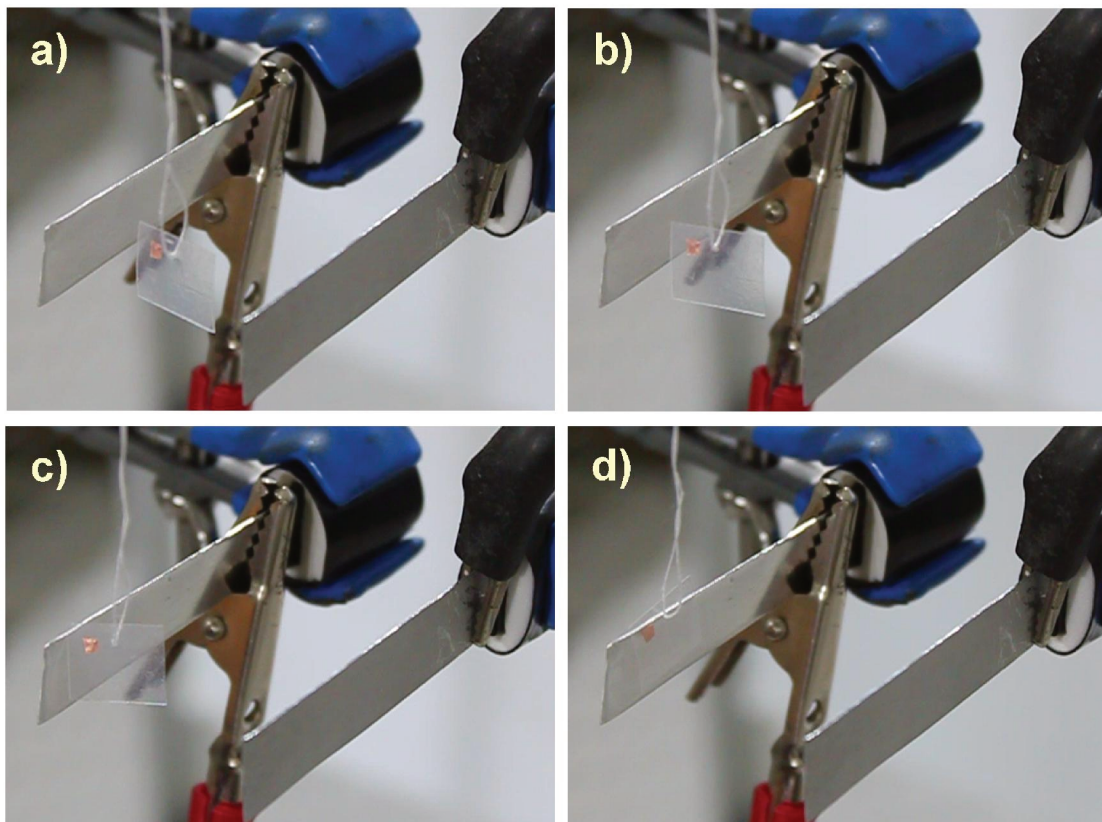


Figura 21. Imagens retiradas de um vídeo que mostra a orientação de um filme de polietileno eletrizado com descarga corona em um campo elétrico uniforme enquanto o potencial é sucessivamente aumentado no eletrodo da esquerda e o eletrodo da direita permanece aterrado. Os potenciais aplicados no eletrodo são: a) 0V, b) -1,6 kV e c) e d) -2,3 kV.

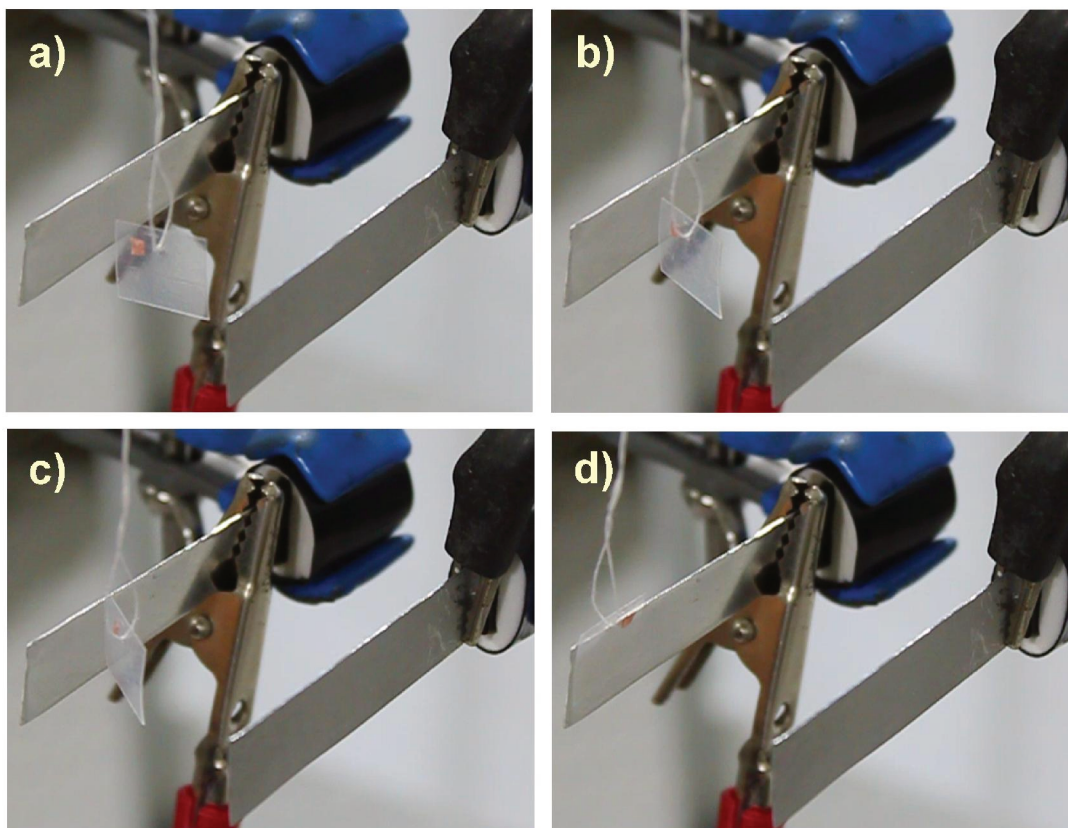


Figura 22. Imagens retiradas de um vídeo mostram um filme de polietileno eletrizado com descarga corona em diferentes momentos do experimento: a) no início, quando o potencial aplicado no eletrodo da esquerda é 0V, b) quando o eletrodo esquerdo é polarizado em 1,6 kV e c) e d) quando 2,0 kV são aplicados no eletrodo.

O filme de polietileno, que inicialmente está parado, (Figura 21a) começa a ser atraído em direção ao eletrodo à esquerda quando este é gradativamente polarizado com potenciais negativos (Figura 21b). Então o filme de polímero se orienta no campo de placas paralelas voltando a face que apresenta cargas positivas para o eletrodo negativo (Figura 21c) aderindo a ele (Figura 21d).

O comportamento oposto ocorre quando o eletrodo esquerdo é polarizado com potenciais positivos (Figura 22). Neste caso, a face

negativamente polarizada se orienta em direção ao eletrodo positivo aderindo a ele.

Para observar o que ocorre quando uma pilha de filmes é eletrizada por descargas corona, três filmes de polietileno sobrepostos (formando uma pilha) foram colocados sobre o eletrodo plano, que foi polarizado em +6 kV (Figura 23). Após a aplicação da descarga corona, os três filmes foram separados e o potencial eletrostático foi medido em ambos os lados de cada um deles (Figura 24a).

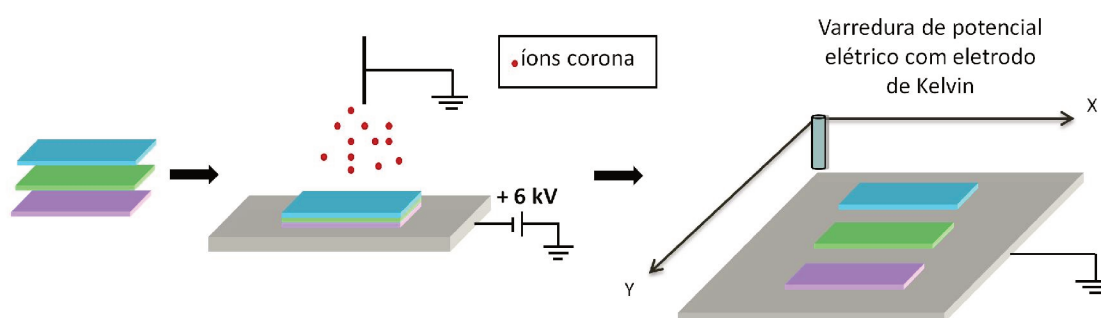


Figura 23. Arranjo esquemático do experimento realizado para eletrizar uma pilha de filmes de polietileno.

O filme que estava mais próximo da agulha (filme de cima) adquire potenciais negativos nos dois lados, enquanto o filme que ficou em contato com o eletrodo plano (filme de baixo) apresenta potenciais positivos. Já no filme do meio observa-se: potencial positivo no lado voltado para o filme de baixo e negativo no lado que ficou em contato com o filme de cima. Esse resultado mostra que cargas elétricas podem ser criadas no filme que fica isolado tanto do eletrodo placa quanto do eletrodo pontiagudo e da atmosfera ionizada formada durante a descarga.

A carga nos três filmes empilhados também foi medida e os valores obtidos para cada filme (Figura 24b) segue o mesmo padrão observado na Figura 24a. O filme de cima fica negativamente carregado e o de baixo fica com excesso de cargas positivas. O filme do meio também fica negativo, mas o valor da carga em módulo é o mais baixo entre os três filmes.

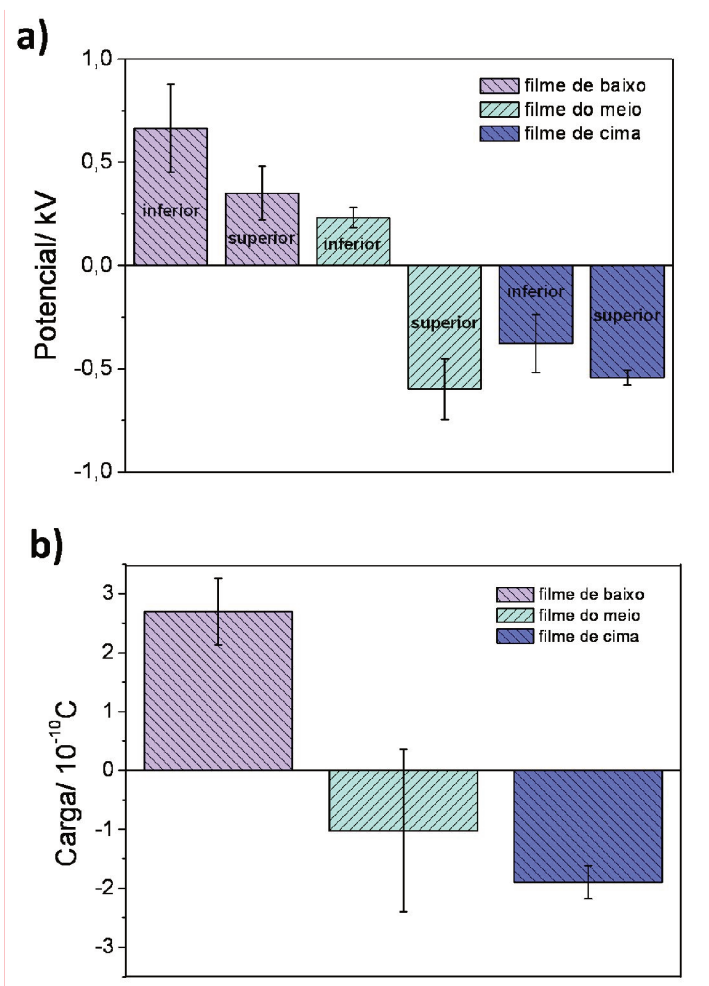


Figura 24. (a) Potencial eletrostático e (b) excessos de carga medidos sobre três filmes de polietileno que foram empilhados durante tratamento corona negativo. O eletrodo plano foi polarizado em +6 kV.

A eletrização dos filmes empilhados mostra-se uma estratégia bastante simples obtenção de três tipos de eletretos distintos: com excesso de carga

superficial de mesmo sinal positiva ou negativa em ambas as superfícies ou ainda com cargas de ambos os sinais sobre as superfícies oposta de um mesmo filme, em um único processo.

Com o intuito de verificar o processo de eletrização em um filme com uma das faces isolante e a outra condutora, peças de polietileno foram recobertas em uma das faces com um filme de Au/Pd com espessura de aproximadamente 1nm usando um metalizador MED 02(Bal-Tec). Em seguida, a amostra foi submetida ao tratamento corona colocando a face metalizada em contato com a placa de metal sobre a qual foram aplicados potenciais de -6kV. O potencial eletrostático foi medido em ambas as faces do filme de polietileno metalizado e as observações experimentais foram comparadas com aquelas obtidas em filme que não foi metalizado (Figura 25).

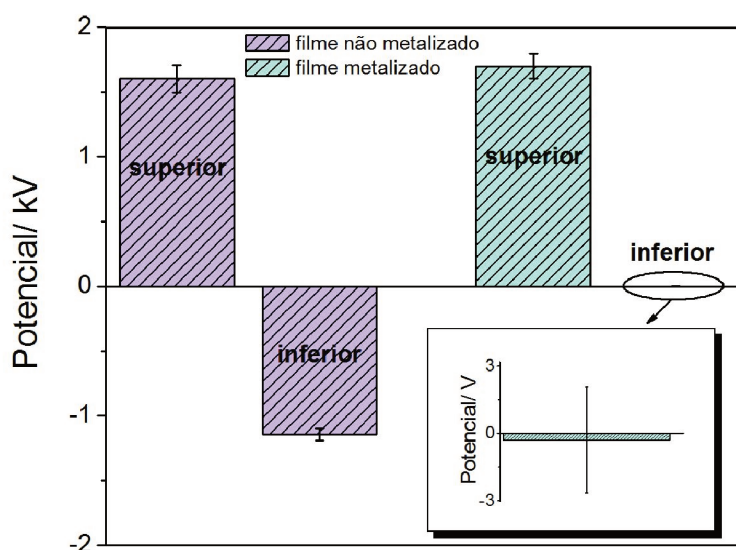


Figura 25. Potencial eletrostático medido sobre as superfícies superior e inferior de filmes de polietileno metalizado submetidos ao tratamento corona. O potencial aplicado no eletrodo plano foi -5kV e a agulha foi aterrada.

Os resultados mostram que a face sem cobertura metálica (voltada para o eletrodo pontiagudo) adquire potenciais de $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$ V, semelhante ao potencial medido em um filme não metalizado. Entretanto, o potencial medido sobre a face metalizada que estava em contato com a placa metálica é próximo de zero (± 2 V), revelando que as cargas opostas às do eletrodo pontiagudo são dissipadas.

Durante a varredura de potencial eletrostático das amostras metalizadas, observou-se que algumas delas levitaram quando o eletrodo de Kelvin estava a uma distância de 2 mm. Para realizar a levitação sob condições controladas, a face metalizada de uma amostra de polietileno eletrizada com corona positiva (aplicando-se -5 kV no eletrodo plano) foi colocada em contato com uma placa de metal aterrada e uma peça de alumínio (com dimensões aproximadamente iguais às do filme de PE) foi posicionada 2 mm acima da face isolante. Um vídeo mostra o que acontece com a amostra enquanto potenciais na faixa de 0 a -400V são aplicados na peça de alumínio (Figura 26).

Observa-se a levitação do filme de polietileno metalizado quando a peça de alumínio é polarizada em -400V, ou seja, quando o campo elétrico de aproximadamente -200kV/m que é um valor muito inferior ao potencial de ruptura dielétrica do ar. Para verificar se esta característica estava relacionada com o fato da amostra possuir carga apenas em uma face e, portanto, uma força eletrostática de atração em uma única direção ou se a levitação era devido propriamente à metalização, o experimento foi repetido usando três tipos de amostras diferentes: um filme de polietileno sem qualquer tratamento prévio, um filme eletrizado com descarga corona porém sem ter sido previamente submetido a metalização e uma terceira amostra que foi metalizada mas não eletrizada.

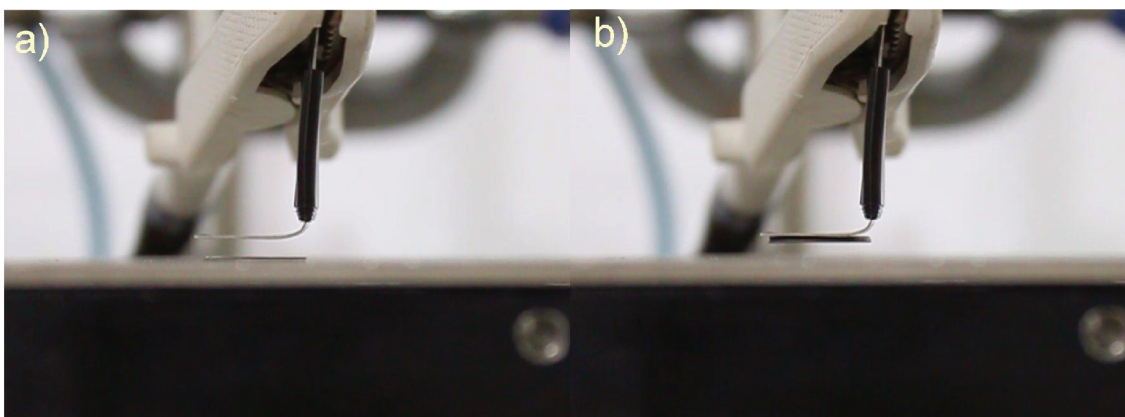


Figura 26. Quadros extraídos do vídeo sobre o experimento de levitação. a) Na primeira imagem nenhuma mudança ocorre quando o eletrodo está polarizado em 0V. b) Quando o eletrodo é polarizado a -400V, a amostra levita.

Nos dois primeiros casos, a amostra não levita, mesmo em tensões maiores e suficientes para superar a rigidez elétrica do ar, causando uma descarga elétrica. No último caso, o filme se inclina, elevando uma das pontas da amostra, porém sem levitar. Este fato pode ter ocorrido devido à deposição de metal nas bordas da amostra. Quando o potencial é aplicado, o metal fica eletrizado com sinal oposto por indução, sendo consequentemente atraído pelo eletrodo.

Medidas de variação de potencial com o tempo são amplamente empregadas para investigar fenômenos eletrostáticos e propriedades elétricas de materiais poliméricos carregados, pois fornecem informações sobre a mobilidade e estabilidade das cargas presentes nesses materiais. Por isso, mapas de potencial eletrostático das amostras eletrizadas foram obtidos, até que o potencial sobre as amostras fosse muito reduzido (Figura 27a). Como a

taxa de variação de potencial é influenciada pela umidade atmosférica, os experimentos foram realizados sob umidade constante de 70%.

A curva de dissipação do potencial medido sobre ambos os lados do polietileno eletrizado parece convergir para um potencial de equilíbrio, em aproximadamente -5 V, que está de acordo com resultados recentes publicados.⁴⁵

O tempo de meia-vida dos potenciais elétricos, definido como o tempo requerido para reduzir o potencial pela metade, foi determinado a partir das curvas de decaimento de potencial (Figura 27b). Quando a amostra é eletrizada por descarga corona positiva, o tempo de meia-vida na superfície inferior, que está carregada negativamente, é três vezes maior que na superfície superior (positiva). Porém, nos filmes de polietileno tratados por corona negativa os tempos de meia-vida das superfícies superior (negativa) e inferior (positiva) são próximos e menores que os observados em descarga positiva. Como a dissipação do potencial elétrico está associada a mobilidade das espécies portadoras de carga, a diferença observada no perfil das curvas e tempo de meia-vida dos potenciais sugere que diferentes portadores de carga contribuem para a eletrização de cada uma das superfícies.

Em um trabalho realizado por Montanari,¹⁵² a caracterização dos portadores de carga foi feita avaliando a taxa de decaimento das cargas positivas e negativas injetadas na superfície de polietileno. Segundo ele, quando as curvas de dissipação das cargas opostas têm o mesmo perfil os portadores de carga são elétrons e buracos, respectivamente. Entretanto, quando as curvas apresentam perfis de decaimento diferentes, há duas famílias de portadores de carga envolvidas na eletrização, íons negativos e positivos ou íons e elétrons/buracos. Além disso, experimentos de eletroluminescência^{153,154} provam que a injeção de elétrons ocorre em campo elétrico superior a 60

kV/mm, sendo este superior ao campo utilizado neste trabalho para eletrizar os filmes de polietileno por descarga corona. Seguindo o critério de Montanari, propomos que os portadores de carga presentes na face inferior do filme de polietileno são íons.

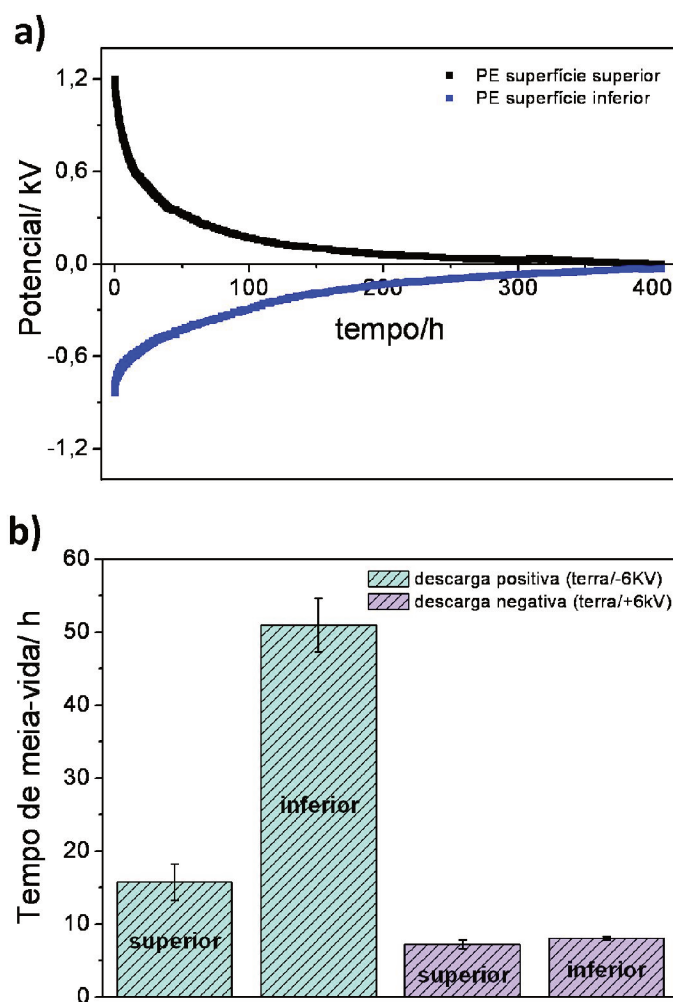


Figura 27. (a) Curvas de decaimento de potencial das faces superior e inferior de polietileno tratado por descargas corona positiva (potencial no eletrodo plano é -5kV). (b) Tempo de meia-vida do potencial eletrostático determinado para ambas as superfícies de polietileno tratadas por descargas positiva e negativa.

3.3.2 Mudanças de molhabilidade

A molhabilidade de uma superfície tratada por descarga corona aumenta devido à formação de espécies oxidadas. Porém, nunca foi investigado se ambos os lados de um filme polimérico tornam-se mais hidrofílicos após o tratamento corona. Para tal finalidade, uma gota séssil de água foi depositada sobre cada uma das superfícies de polietileno eletrizado e os ângulos de contato medidos estão apresentados na Tabela 2.

A face superior da amostra de polietileno torna-se mais hidrofílica, seu ângulo de contato reduz-se a 53-57°. Por outro lado, a superfície inferior permanece hidrofóbica após o tratamento, mostrando que a presença de cargas não altera a sua molhabilidade.

O envelhecimento da amostra de polietileno tratada por descargas corona foi determinado medindo o ângulo de contato sobre a superfície superior durante vários dias. As amostras usadas neste ensaio foram armazenadas sob umidade controlada em 60%. Após 50 dias de envelhecimento, o ângulo de contato medido na superfície superior retorna ao valor original.

O mecanismo de envelhecimento de superfícies poliméricas tratadas por descargas corona é geralmente atribuído a uma série de processos físicos e químicos que viabilizam a diminuição da energia livre de superfície, destacando-se quatro tipos¹⁵⁵: (1) reorganização dos grupos químicos formados na superfície do polímero, devido à mobilidade conformacional das cadeias poliméricas; (2) reações entre os grupos químicos e/ou novas reações de degradação e oxidação na superfície levando à formação de subprodutos mais estáveis. Por exemplo, grupos instáveis como peróxidos e hidroperóxidos tendem a reagir para formar espécies oxidadas mais estáveis, como cetonas e

aldeídos; (3) difusão de produtos de baixo peso molecular presentes na superfície para o interior do material; (4) difusão de aditivos introduzidos no processamento do polímero, do interior do material para a superfície.

No caso de superfícies de polietileno de baixa densidade tratadas por descarga corona foi verificado que os principais processos responsáveis pelo envelhecimento são o rearranjo dos grupos polares e a difusão das espécies oxidadas para o interior do material.¹⁵⁶

Tabela 2. Ângulo de contato medido sobre as faces superior e inferior dos filmes de polietileno tratados por descarga corona positiva e negativa.

Potencial (kV)	Ângulo de contato °	
	Face superior	Face inferior
0	94,5 ± 2,1	93,9 ± 0,9
-6	52,7 ± 1,0	97,8 ± 0,4
+6	57,1 ± 2,2	95,6 ± 1,6
-6 ^a	97,3 ± 2,0	-----

^a após 50 dias de envelhecimento

3.3.3 Extração dos componentes formados durante a descarga corona

Um trabalho deste grupo de pesquisa, recentemente publicado, mostrou que triboíons formados pelo cisalhamento entre as superfícies de PTFE com espuma de PE podem ser facilmente removidos quando o polímero carregado é imerso em diversos líquidos.⁴⁷ Isto também foi verificado quando filmes de polietileno eletrizados com descarga corona positiva foram imersos por 20

minutos em diferentes líquidos. Após a lavagem do polietileno em etanol, butanol, acetona, tolueno e clorofórmio o potencial eletrostático medido em ambos os lados da amostra é similar ao obtido antes do tratamento corona, indicando que esses solventes são capazes de extrair praticamente todo material carregado. Entretanto, valores consideráveis de potencial ainda são observados quando a amostra é lavada em água e hexano (Figura 28a).

A extração dos componentes da descarga também foi examinada fazendo medidas de ângulo de contato após a lavagem das amostras eletrizadas (Figura 28b). Quando o filme é lavado em butanol, acetona, tolueno e clorofórmio o ângulo de contato sobre a superfície superior retorna ao valor medido em uma amostra sem tratamento. Por outro lado, quando os solventes são etanol, hexano e água, o ângulo de contato ainda permanece significativamente mais baixo que da amostra original, mostrando que tais solventes não são capazes de extrair completamente os materiais oxidados formados durante o processo corona.

Xiao¹⁵⁷ analisou o efeito do solvente sobre a molhabilidade de polietileno tratado com descargas corona e observou que esta depende da escolha do solvente. No entanto, a interpretação dos seus resultados foi baseada apenas na diferença de polaridade entre os solventes escolhidos.

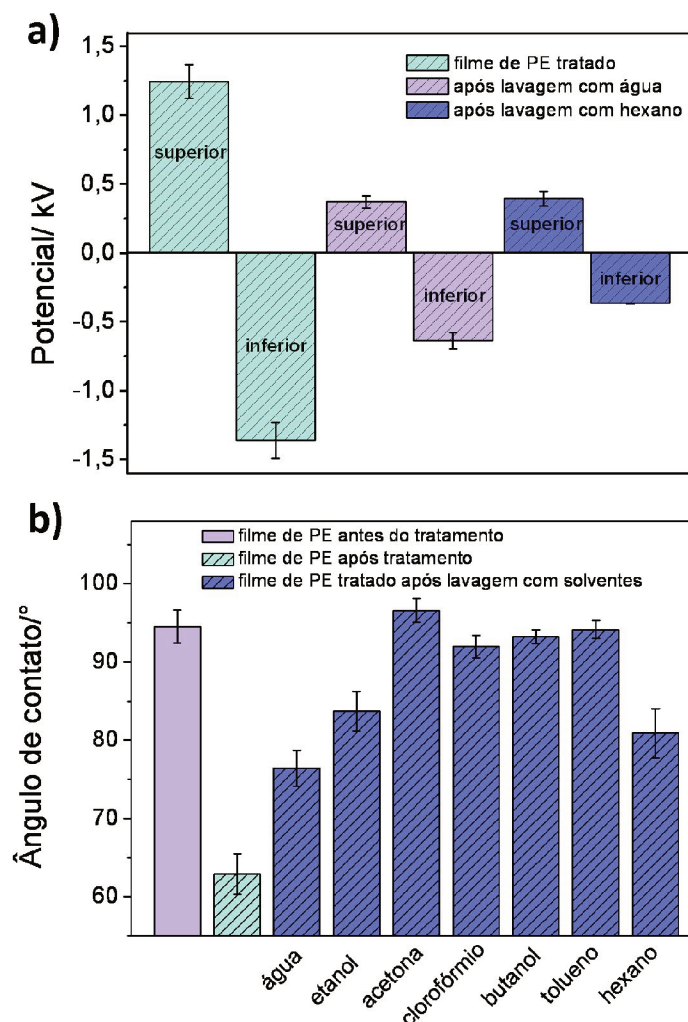


Figura 28. (a) Potencial eletrostático medido sobre ambas as faces dos filmes de polietileno lavados em água e hexano após o tratamento com corona positiva (potencial no eletrodo plano é -5 kV). (b) Ângulo de contato medido na face superior do polietileno lavado com diferentes solventes após tratamento com corona positiva.

É conhecido que o tratamento corona leva à formação de fragmentos oxidados do polímero, e a dissolução desse polímero em um solvente irá depender das interações estabelecidas entre eles. Conhecendo o parâmetro de solubilidade de Hildebrand do material formado na descarga, é possível prever

quais solventes serão capazes de removê-lo. Para obter esse resultado foi construído um gráfico de eficiência de remoção do material da superfície pelos solventes usados (Figura 29). A eficiência de extração (E) foi calculada a partir da equação 18.

$$E = \frac{V_i - V_f}{V_i} \quad (18)$$

onde V_i é o potencial eletrostático do filme de polietileno tratado por descarga corona e V_f é o potencial medido após a lavagem com solvente.

A partir da curva obtida podemos estimar que o parâmetro de solubilidade das espécies extraídas da superfície está na faixa de 18-23,5 MPa^{1/2}.

A curva apresentada na Figura 29 difere significativamente das curvas usualmente construídas para determinar-se o parâmetro de solubilidade de um determinado polímero. Estas são obtidas medindo-se alguma propriedade da solução relacionada à interação entre o soluto e o solvente, como a solubilidade, sorção, intumescimento, viscosidade intrínseca e outros. A curva obtida geralmente apresenta a forma de um sino, da qual o ponto máximo representa o valor do parâmetro de solubilidade do polímero.

No entanto, na Figura 29 observa-se uma faixa relativamente ampla (18-23,5 MPa^{1/2}), que pode ser atribuída à natureza complexa do material formado durante a descarga, provavelmente uma mistura de fragmentos do polímero oxidado, oligoíons e macroíons.

Os experimentos de lavagem mostraram que o etanol é um bom solvente para extrair espécies carregadas, porém ele não apresenta a mesma

eficiência para remover o material oxidado. Este comportamento revela que uma parte das espécies oxidadas não são íons.

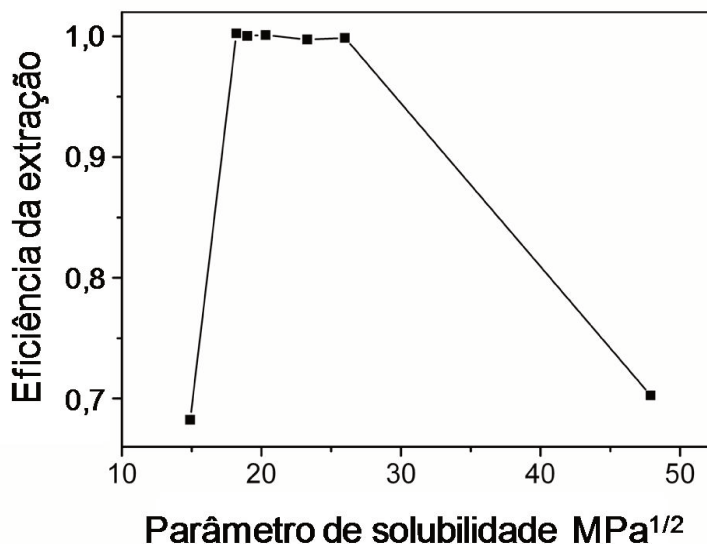


Figura 29. Eficiência de remoção das espécies carregadas em função do parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

Além de permitir estimar o parâmetro de solubilidade do material formado sobre a superfície do PE, os experimentos de lavagem do filme eletrizado em diferentes solventes revelaram que o material extraído é encontrado apenas na camada superficial mais externa, uma vez que toda a carga pode ser removida sem alteração detectável na espessura do filme, com uma resolução de 1 μ m. Assim, uma parte significativa do material produzido pelo tratamento de corona está fracamente ligada à superfície do polímero.

3.3.4 Oxidação e formação de um padrão granular sobre a superfície

O aumento da molhabilidade que ocorre quando filmes de polietileno são expostos a descarga corona é geralmente atribuído à oxidação da superfície do polímero e o teor de oxigênio sobre ela pode ser determinado por XPS.

Foram obtidos espectros de XPS das superfícies superior e inferior de filmes de polietileno antes e após o tratamento por descarga corona negativa. Os espectros mostram a presença de dois elementos principais: carbono e oxigênio. No entanto, o teor de oxigênio aumenta de 3% (valor observado em polietileno antes do tratamento corona) para 14% sobre a superfície diretamente exposta à descarga, confirmando sua oxidação, enquanto na superfície oposta não é observada uma mudança significativa no percentual de oxigênio (Figura 30).

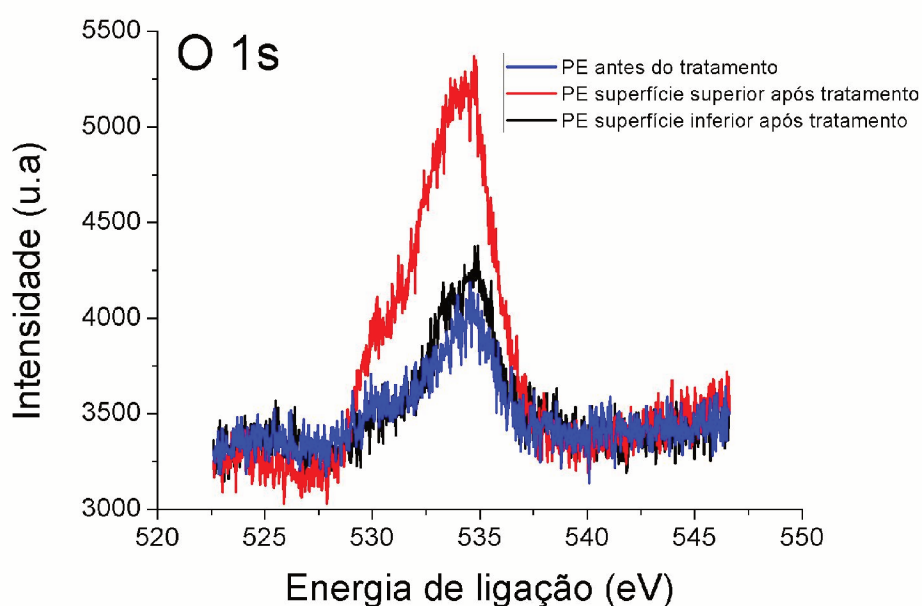


Figura 30. Espectro de XPS (O1s) da amostra do filme de polietileno antes do tratamento corona e das superfícies superior e inferior do filme de polietileno após o tratamento corona.

A análise das superfícies de polietileno tratado com descarga corona através de microscopia de força atômica no modo contraste de fase pode revelar a presença de domínios com diferenças de composição, adesão ou viscoelasticidade. Imagens simultâneas de topografia e contraste de fase foram realizadas em ambos os lados da amostra antes e após o tratamento corona. Em contraste de fase, regiões escuras representam domínios mais rígidos, ou seja, menos capazes de dissipar a energia mecânica que as áreas mais claras.

Antes do tratamento corona, os dois lados da amostra são muito parecidos (Figura 31a-b e Figura 32a-b). Ambas as superfícies são razoavelmente lisas com altura máxima variando entre 130 a 200 nm. Além disso, as imagens de fase correspondentes apresentam baixo contraste, mostrando que a superfície do polímero não tratado é quimicamente homogênea.

As imagens da face superior obtidas após o tratamento corona (Figura 31c-f) revelam a formação de partículas granulares sobre a amostra. Além disso, o padrão de formação das partículas depende da polaridade da descarga. Quando a descarga é positiva (Figura 31c-d) são observados poucos grânulos rígidos com altura variando entre 10 e 100 nm. Por outro lado, quando a descarga é negativa (Figura 31e-f) a superfície é abundantemente coberta por partículas rígidas que possuem alturas entre 10 e 65 nm.

Apesar do tratamento corona provocar claras mudanças na morfologia da superfície exposta à descarga, nenhuma alteração significativa é observada no lado oposto (Figura 32). As imagens da superfície inferior após tratamento corona negativo (Figura 32c-d) e positivo (Figura 32e-f) não apresentam a formação de grânulos ou qualquer característica morfológica nova.

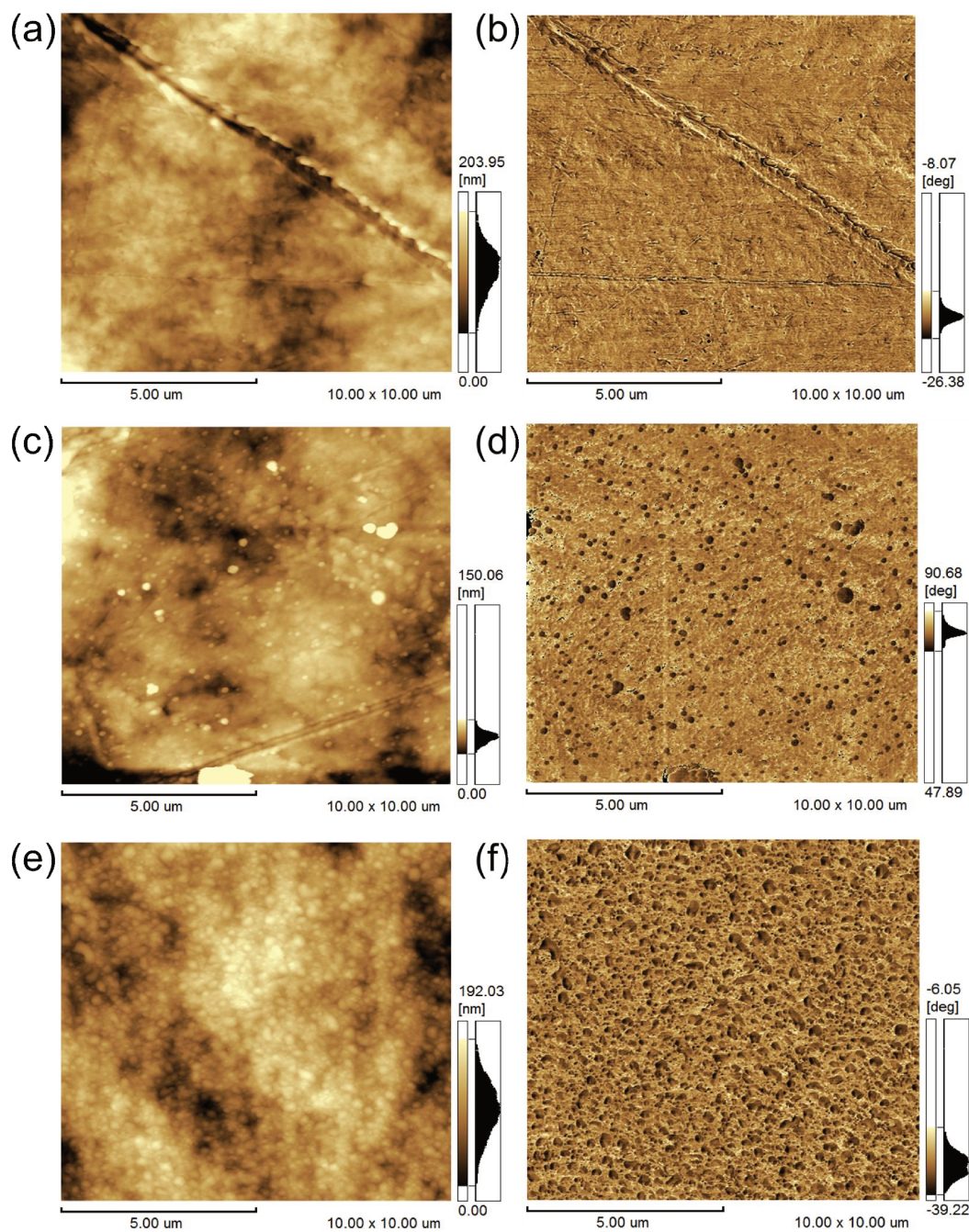


Figura 31. Imagens de topografia (coluna da esquerda) e contraste de fase (coluna da direita) da face superior de polietileno: (a-b) antes do tratamento, (c-d) após tratamento corona positivo e (e-f) após tratamento corona negativo.

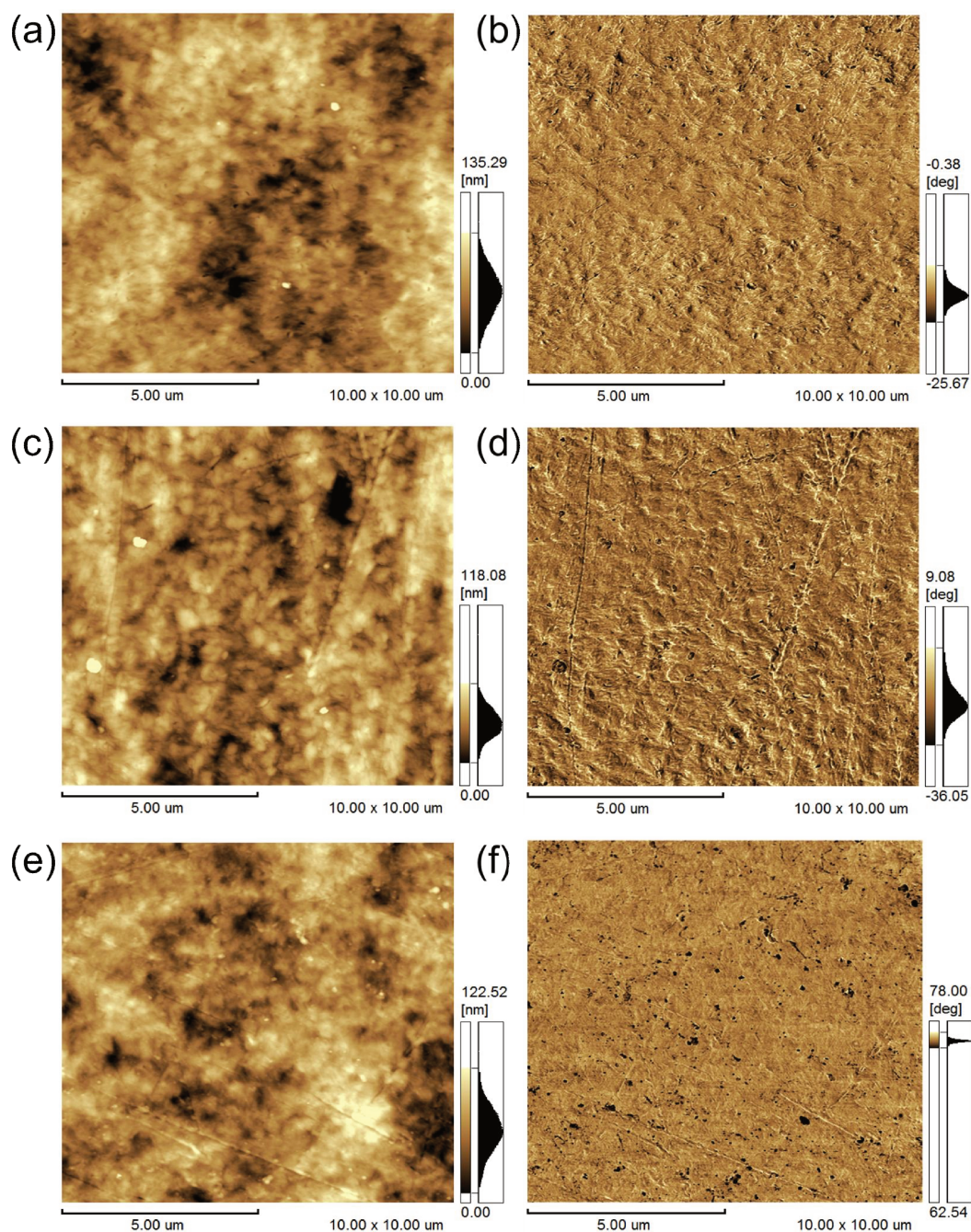


Figura 32. Imagens de topografia (coluna da esquerda) e contraste de fase (coluna da direita) da superfície inferior de polietileno: (a-b) antes do tratamento, (c-d) após tratamento corona positivo e (e-f) após tratamento corona negativo.

A superfície superior da amostra eletrizada foi analisada por AFM após a lavagem com etanol (Figura 33). As imagens obtidas mostram que o material granular anteriormente observado foi parcialmente removido após a lavagem, confirmando o resultado de ângulo de contato obtido após a lavagem neste mesmo solvente. Além disso, a morfologia original não é totalmente recuperada.

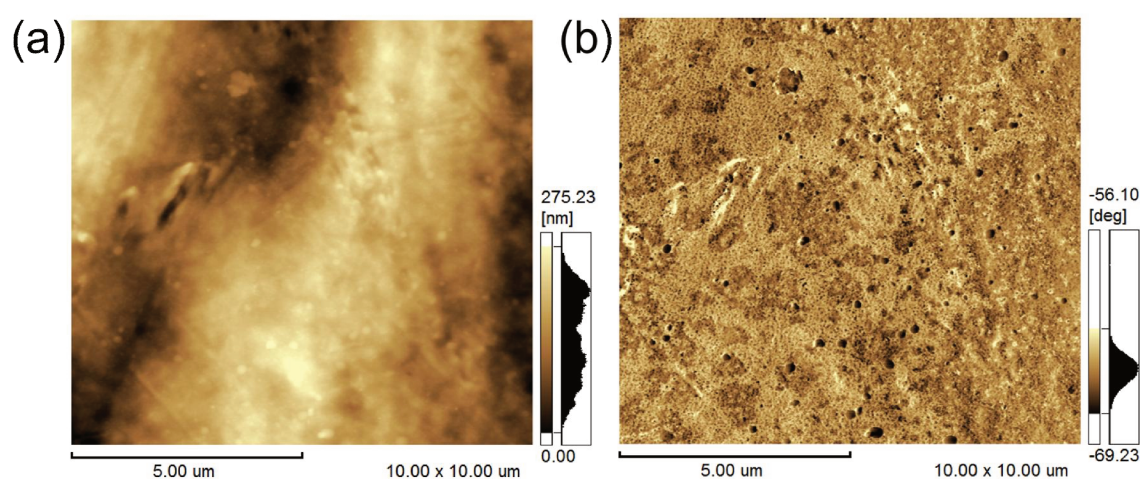


Figura 33. Imagens de (a) topografia e (b) contraste de fase da superfície superior de polietileno lavada com etanol após o tratamento corona negativo (potencial no eletrodo plano é +5 kV).

A formação de um padrão granular sobre a superfície de polietileno e outras poliolefinas já foi previamente relatada na literatura.¹⁵⁸⁻¹⁶⁰ Porém as explicações para a formação dos grânulos são bastante diferentes e às vezes contraditórias.

Por exemplo, Kim¹⁵⁸ sugeriu que a oxidação do polietileno ocorre abaixo da sua camada fracamente ligada (formada por oligômeros, cadeias de polímeros desajustadas e impurezas) e que o gás liberado durante o processo

de oxidação faz essa camada inflar, resultando nos grânulos observados. Em outro trabalho, o autor propõe que os grânulos são resultado do fusão dos produtos de degradação.¹⁶⁰

Imagens de topografia e fase foram realizadas 48 horas após a eletrização da superfície superior. Em seguida, essas imagens foram comparadas com as obtidas 1 hora após a eletrização (Figura 34), revelando que o tamanho e a quantidade dos grânulos formados sobre a superfície do polímero diminuem com o tempo. De acordo com os resultados apresentados aqui, a carga dos filmes de polietileno também diminui com o tempo, sugerindo que os grânulos contêm espécies carregadas, explicando assim, a resposta menos dissipativa da ponteira durante a varredura dos grânulos. Esse comportamento é análogo ao de um polieletrólito em meio de força iônica reduzida, pois suas cadeias são mais rígidas do que as cadeias de uma macromolécula neutra nessas condições. Overney *et al.*¹⁶⁰ também verificaram, por microscopia de força lateral, que os grânulos formados na descarga corona sobre a superfície do polímero são mais rígidos, porém eles não associaram a sua rigidez à presença de cargas.

Essas observações podem ser entendidas considerando que a descarga corona modifica a superfície do polietileno, oxidando-a e formando um polímero modificado. Devido à imiscibilidade entre polímeros, espera-se que ocorra a separação de fase entre o polímero modificado e a superfície do PE virgem. Além disso, o polímero oxidado, que possui tensão superficial maior que o polietileno não-oxidado, se retrai (desmolha, *dewets*) formando os grânulos observados. Esses grânulos são então formados por fragmentos do polímero oxidado e por íons provenientes da descarga (CO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , O_3^- e O_2^- , quando a descarga é negativa e clusters $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+]$, quando a descarga é positiva) oligoíons e macroíons.

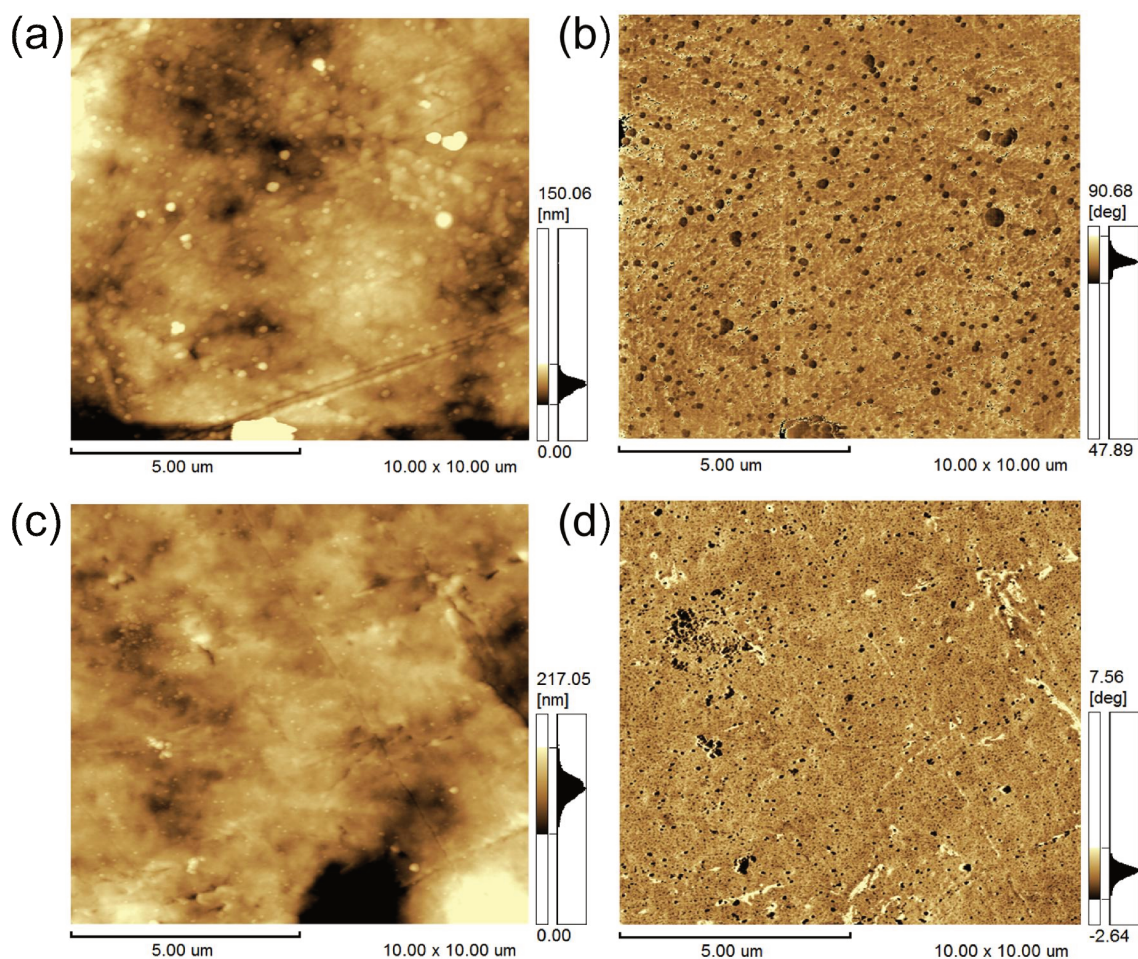


Figura 34. Imagens de topografia e contraste de fase da superfície superior de polietileno obtidas (a-b) 1 hora e (c-d) 48 horas após a eletrização.

3.3.5 Portadores de carga na face inferior do filme de polietileno.

Os filmes de polietileno tratados por descarga corona adquirem cargas elétricas opostas na face superior e inferior e os portadores de carga depositados em ambas as superfícies são íons. Entretanto a diferença acentuada de composição química, morfologia e molhabilidade entre essas

duas superfícies é uma prova clara de que os portadores de carga presentes na face inferior não são provenientes do polímero oxidado.

Além disso, podemos fazer três considerações: primeiro, que a placa de alumínio e o filme de polietileno só estão em contato microscópico em poucos pontos, devido à rugosidade, de forma que uma camada de ar deve existir na maioria da área; segundo, mesmo materiais hidrofóbicos sempre apresentam uma camada de água adsorvida sobre sua superfície; e por último, devido à condição imposta pela equação de potencial eletroquímico, onde um excesso de cátions deve existir em regiões sob potencial negativo e excesso de ânions quando o potencial é positivo, nós propomos que os portadores de carga formados na superfície inferior são advindos da adsorção e/ou dessorção de clusters de água com excesso de cargas dirigido pelo forte campo elétrico criado pelos íons inicialmente depositados sobre a superfície exposta à descarga.

A hipótese da participação da água atmosférica na eletrização de materiais dielétricos tem sido verificada em diferentes situações experimentais^{39-46,48,49} e o experimento realizado com os três filmes empilhados (Figura 24) apresenta uma outra evidência clara para isto, pois a carga observada no filme do meio não pode ser atribuída à implantação de íons corona ou à implantação de elétrons ou buracos pelo eletrodo placa.

O mecanismo de eletrização bem como as espécies portadoras depositadas em ambas as faces de um filme de polietileno eletrizado por descarga corona positiva estão resumidos na Figura 35.

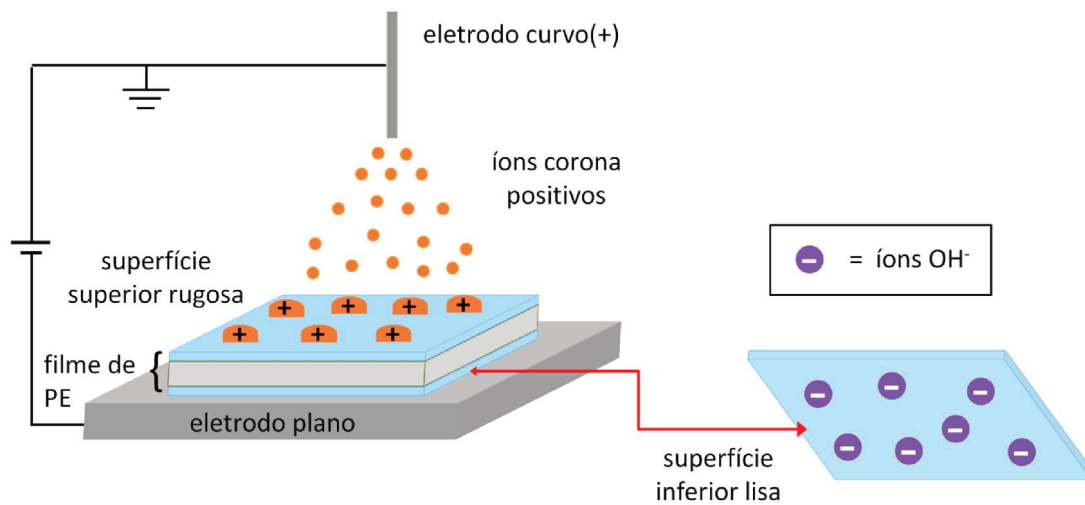


Figura 35. Representação esquemática do processo de eletrização por descarga corona positiva.

Capítulo 4. Conclusão

Água com excesso de carga pode ser obtida pelo contato com uma superfície condutora polarizada ou através da indução de um potencial eletrostático sem qualquer contato com um eletrodo. Sob condições de campo elétrico baixo (1 a 10 kV/m), a carga acumulada nas gotas de água está bem acima do limite estabelecido por Rayleigh, permitindo a obtenção de gotas bastante carregadas antes da formação de jatos ou sua ruptura em gotículas. A água com excesso de carga possui tensão superficial menor que a água eletroneutra, evidenciando a diminuição na coesão entre as moléculas da superfície devido à repulsão eletrostática. No entanto, propriedades do bulk, como a densidade, não são alteradas pela eletrização. A presença de um campo elétrico intenso leva à deformação das gotas, tornando a tensão superficial aparente menor, revelando assim que medidas de tensão superficial confiáveis são obtidas em campo elétrico reduzido.

A eletrização de filmes de polietileno por descarga corona invertida leva à deposição de cargas opostas em suas faces superior e inferior formando um dipolo macroscópico. No entanto, mudanças na composição química, molhabilidade e morfologia acontecem apenas na superfície diretamente voltada para o eletrodo pontiagudo mostrando que os processos envolvidos na eletrização de cada uma das faces são distintos: ocorre a deposição de íons corona sobre a superfície superior e estes geram um campo elétrico elevado ao longo do filme fazendo com que clusters de água com cargas opostas sejam adsorvidos ou dessorvidos da superfície inferior. O material formado sobre a superfície pode ser extraído com solventes e a eficiência da extração depende do parâmetro de solubilidade do solvente utilizado. Os grânulos formados sobre a superfície exposta à descarga corona são atribuídos à imiscibilidade

entre polímeros (fragmentos de polietileno oxidado e polietileno não-modificado). O polietileno oxidado, que possui tensão superficial elevada, se retrai formando domínios rígidos devido ao excesso de carga.

A eletrização de materiais dielétricos distintos (água e polietileno) por técnicas completamente diferentes (eletrização sob a influência de um potencial eletrostático e descarga corona) tem contribuições da água atmosférica, pois ocorre a adsorção, dessorção e evaporação de íons hidrônio e íons hidróxido solvatados em fase gasosa devido à presença de um potencial elétrico. Em ambos os casos (água e polietileno) a presença de cargas leva a mudanças em algumas das propriedades desses materiais.

Referências

-
- ¹ Millikan, R. A.; Gale, H. G. *Practical Physics*; Ginn and Company: Boston, 1920.
- ² <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/183324/electromagnetism>, acessada em janeiro de 2013.
- ³ Assis, A. K. T. *The Experimental and Historical Foundations of Electricity*, 1^a ed.; C. Roy Keys Inc.: Montreal, 2010.
- ⁴ Iversen, P.; Lacks, D. J. A Life of its Own: The Tenuous Connection between Thales of Miletus and the Study of Electrostatic Charging. *Journal of Electrostatics* **2012**, 70, 309–311.
- ⁵ Maxwell, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism Vol. 1*, 3^a ed.; Dover: New York, 1892.
- ⁶ Romero, A.; Guardiola, J.; Rincona, J. Electrostatic Collection Efficiency in Binary Fluidized Beds. *Separation Science and Technology*. **1992**, 27, 87-103.
- ⁷ Moshkin, A. A.; Moshkina, S. A. Electrical filters made of polymer materials. *Journal of Electrostatics* **1997**, 40-41, 681-685.
- ⁸ Eow, J. S.; Ghadiri, M. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil: a Review of the Technology. *Chemical Engineering Journal* **2002**, 85, 357–368.
- ⁹ Frenot, A.; Chronakis, S. I. Polymer Nanofibers Assembled by Electrospinning. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2003**, 8, 65-75.
- ¹⁰ Wagner Systems Inc. Apparatus for Electrostatic Spray Painting. US Patent 5,443,642 1995.

-
- ¹¹ Lungu, M. Electrical Separation of Plastic Materials using the Triboelectric Effect. *Minerals Engineering* **2004**, *17*, 69-75.
- ¹² Sessler, G. Electrets: Recent Developments. *Journal of Electrostatics* **2001**, 51-52, 137-145.
- ¹³ Kao, K. C. *Dielectric Phenomena in Solids*; Elsevier Academic Press: San Diego, U.S., 2004.
- ¹⁴ XEROX CORP Xerox Imaging Plate Coated with Vinyl Chloride-Acetate Copolymer and Electrostatically Deformable Polymer. US Patent 3,443,937-A. 1965.
- ¹⁵ Schein, L. B. Recent Progress and Continuing Puzzles in Electrostatics. *Science* **2007**, 316, 1572.
- ¹⁶ Castle, G. S. P. Contact Charging between Insulators. *Journal of Electrostatics* **1997**, 40-41, 13-20.
- ¹⁷ Bailey, A. G. The Charging of Insulator Surfaces. *Journal of Electrostatics* **2001**, 51-52, 82.
- ¹⁸ Lowell, J.; Rose-Innes, A. C. Contact electrification. *Advances in Physics* **1980**, 29, 947-1023.
- ¹⁹ Harper, W. R. Contact electrification of semiconductors. *British Journal of Applied Physics* **1960**, 11, 324-331.
- ²⁰ Harrop, P. J. *Dielectrics*; Butterworths: Londres, 1972.
- ²¹ Duff, N.; Lacks, D. J. Particle Dynamics Simulations of Triboelectric Charging in Granular Insulator Systems. *Journal of Electrostatics* **2008**, 66, 51.

-
- ²² Chen, G.; Tanaka, Y.; Takada, T.; Zhong, L. Effect of Polyethylene Interface on Space Charge Formation. *IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation* **2004**, 11, 113.
- ²³ Davidson, J. L.; Williams, T. J.; Bailey, A. G.; Hearn, G. L. Characterisation of Electrostatic Discharges from Insulating Surfaces. *Journal of Electrostatics* **2001**, 51-52, 374.
- ²⁴ Rezende, C. A.; Gouveia, R. F.; da Silva, M. A.; Galembeck, F. Detection of Charge Distributions in Insulator Surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21, 263002 (19pp).
- ²⁵ Lacks, D. J.; Sankaran, R. M. Contact Electrification of Insulating Materials. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, 44, 453001 (15pp).
- ²⁶ Williams, M. W. What Creates Static Electricity? *American Scientist* **2012**, 100, 316-323.
- ²⁷ Murtomaa, M.; Savolainen, M.; Christiansen, L.; Rantanen, J.; Laine, E.; Yliruusi, J. Static Electrification of Powders during Spray Drying. *Journal of Electrostatics*. **2004**, 62, 63-72.
- ²⁸ Bailey, A. G. Electrostatic Phenomena during Powder Handling. *Powder Technology* **1984**, 37, 71-85.
- ²⁹ Kietzer, G. ESD Risks in the Electronics Manufacturing. *34th Electrical Overstress/Electrostatic Discharge Symposium (EOS/ESD)*, Tucson, USA, 2012.
- ³⁰ Giles, M. R. Electrostatic Hazards in Liquids and Relevance to Process Chemistry. *Organic Process Research and Development* **2003**, 7, 1048-1050.
- ³¹ Liu, C.; Bard, A. J. Electrostatic Electrochemistry: Nylon and Polyethylene Systems. *Chemical Physics Letters* **2010**, 485, 231-234.

³² Liu, C.; Bard, A. J. Electrons on Dielectrics and Contact Electrification. *Chemical Physics Letters* **2009** 480, 145–156.

³³ Liu, C.; Bard, A. J. Electrostatic Electrochemistry at Insulators. *Nature Materials* **2008**, 7, 505-509.

³⁴ McCarty, L. S.; Winkleman, A.; Whitesides, G. M. Ionic Electrets: Electrostatic Charging of Surfaces by Transferring Mobile Ions upon Contact. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 4075-4088.

³⁵ McCarty, L. S.; Whitesides, G. M. Electrostatic Charging due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 2188-2207.

³⁶ Thomas, S. W.; Vella, S. J.; Kaufman, G. K.; Whitesides, G. M. Patterns of Electrostatic Charge and Discharge in Contact Electrification. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 6654-6656.

³⁷ Wiles, J. A.; Fialkowski, M.; Radowski, M. R.; Whitesides, G. M.; Grzybowski, B. A. Effects of Surface Modification and Moisture on the Rates of Charge Transfer between Metals and Organic Materials. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 20296–20302.

³⁸ Baytekin, H. T.; Patashinski, A. Z.; Branicki, M.; Baytekin, B.; Soh, S.; Grzybowski, B. A. The Mosaic of Surface Charge in Contact Electrification. *Science* **2011**, 333, 308-312.

³⁹ Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F. Electrostatic Patterning of a Silica Surface: a New Model for Charge Build-up on a Dielectric Solid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 4631–4637.

⁴⁰ Gouveia, R. F.; Costa, C. A. R.; & Galembeck, F. Water Vapor Adsorption Effect on Silica Surface Electrostatic Patterning. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 17193–17199.

-
- ⁴¹ Gouveia, R.F.; Galembeck, F. Electrostatic Charging of Hydrophilic Particles due to Water Adsorption. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 11381-11386.
- ⁴² Bernardes, J. S.; Rezende, C. A.; Galembeck, F. Electrostatic Patterns on Surfactant Coatings Change with Ambient Humidity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 19016-19023.
- ⁴³ Soares, L. C.; Bertazzo, S.; Burgo, T. A. L.; Baldim, V.; Galembeck, F. A New Mechanism for the Electrostatic Charge Build-up and Dissipation in Dielectrics. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2008**, 19, 277-286.
- ⁴⁴ Ducati, T. R. D.; Simões, L. H.; Galembeck, F. Charge Partitioning at Gas-Solid Interfaces: Humidity Causes Electricity Buildup on Metals. *Langmuir* **2010**, 26, 13763–13766.
- ⁴⁵ Burgo, T. A. L.; Rezende, C. A.; Bertazzo, S.; Galembeck, A.; Galembeck, F. Electric Potential Decay on Polyethylene: Role of Atmospheric Water on Electric Charge Build-up and Dissipation. *Journal of Electrostatics* **2011**, 69, 401–409.
- ⁴⁶ Santos, L. P.; Ducati, T. R. D.; Balestrin, L. B. S.; Galembeck, F. Water with Excess Electric Charge. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 11226- 11232.
- ⁴⁷ Burgo, T. A. L.; Ducati, T. R. D.; Francisco, K. R.; Clinckspoor, K. J.; Galembeck, F.; Galembeck, S. E. Triboelectricity: Macroscopic Charge Patterns Formed by Self-Arraying Ions on Polymer Surfaces. *Langmuir* **2012**, 28, 7407-7416.
- ⁴⁸ Gouveia, R. F.; Bernardes, J. S.; Ducati, T. R. D. Galembeck, F. Acid–Base Site Detection and Mapping on Solid Surfaces by Kelvin Force Microscopy (KFM). *Analytical Chemistry* **2012**, 84, 10191-10198.

-
- ⁴⁹ Santos, L. P.; Bernardes, J. S.; Galembeck, F. Corona-Treated Polyethylene Films are Macroscopic Charge Bilayers. *Langmuir* **2013**, *29*, 892-901.
- ⁵⁰ Davies, D. K. The Examination of the Electrical Properties of Insulators by Surface Charge Measurements. *Journal of Scientific Instruments* **1967**, *44*, 521-524.
- ⁵¹ Veregin, R. P. N.; McDougall, M. N. V.; Hawkins, M. S.; Vong, C.; Skorokhod, V.; Schreiber, H. P. A Bidirectional Acid-base Charging Model for Triboelectrification: part 1. Theory. *Journal of Imaging Science Technology* **2006**, *50*, 282-287.
- ⁵² Clint, J. H.; T. Dunstan, T. S. Acid-base Components of Solid Surfaces and the Triboelectric Series. *Europhysics Letters* **2001**, *54*, 320-322.
- ⁵³ Lowell, J. The Electrification of Polymers by Metals. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1976**, *9*, 1571-1585.
- ⁵⁴ Labadz, A. F.; Lowell, J. Charge Transfer across Metal-SiO₂ Interfaces. 1991 *Journal of Physics D: Applied Physics* **1991**, *24*, 1416-1421.
- ⁵⁵ Saint Jean, M.; Hudlet, S.; Guthmann, C.; Berger, J. Local Triboelectricity on Oxide Surfaces. *The European Physical Journal B* **1999**, *12*, 471-477.
- ⁵⁶ Liu, C.; Bard, A. J. Chemical Redox Reactions Induced by Cryptoelectrons on a PMMA Surface. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6397-6401.
- ⁵⁷ Piperno, S.; Cohen, H.; Bendikov, T.; Lahav, M.; Lubomirsky, I. The Absence of Redox Reactions for Palladium(II) and Copper(II) on Electrostatically Charged Teflon: Relevance to the Concept of "Cryptoelectrons". *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 5654-5657.

-
- ⁵⁸ Baytekin, B. Baytekin, H. T.; Grzybowski, B. A. What Really Drives Chemical Reactions on Contact Charged Surfaces? *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 7223-7226.
- ⁵⁹ Diaz, A. F.; Guay, J. Contact Charging of Organic Materials: Ion vs. Electron Transfer. *IBM Journal of Research and Development* **1993**, 37, 249-260.
- ⁶⁰ Diaz, A. F. Contact Electrification of Materials: The Chemistry of Ions on Polymer Surfaces. *Journal of Adhesion* **1998**, 67, 111-122.
- ⁶¹ Diaz, A. F.; Wollmann, D.; Dreblow, D. Contact Electrification: Ion Transfer to Metals and Polymers. *Chemistry of Materials* **1991**, 3, 997-999.
- ⁶² Mizes, H. A.; Conwell, E. M.; Salamida, D. P. Direct Observation of Ion Transfer in Contact Charging between a Metal and a Polymer. *Applied Physics Letters* 1990, 56, 1597-1599.
- ⁶³ Macholdt, H. T.; Sleber, A. Triboelectric Charging Properties of Organic Color Pigments. *Journal of Imaging Technology* **1988**, 14, 89-93.
- ⁶⁴ Schrödinger, E.; *PhD Thesis*, University of Vienna, Vienna, 1910.
- ⁶⁵ Seaver, E. Surface Resistivity of Uncoated Insulators. *Journal of Electrostatics* **2005**, 63, 203-222.
- ⁶⁶ Das-Gupta, D.; Schmit, W. F.; Electrical Properties of Surfaces of Unirradiated and Irradiated Polymers in Humid Environments. *IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology A* **1995**, 18, 265-269.
- ⁶⁷ Nemeth, E.; Albrecht, V.; Schubert G.; Simon F. Polymer Triboelectric Charging: Dependence on Thermodynamic Surface Properties and Relative Humidity. *Journal of Electrsotatics* **2003**, 58, 3-16.

-
- ⁶⁸ Healy, T. W.; Fuerstenau, D. W. The Isoelectric Point/point-of Zero-charge of Interfaces Formed by Aqueous Solutions and Nonpolar Solids, Liquids, and Gases. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 309, 183–188.
- ⁶⁹ Gray-Weale, A.; Beattie, J. K.; An Explanation for the Charge on Water's surface. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 10994-11005.
- ⁷⁰ Marinova, K. G.; Alargova, R. G.; Denkov, N. D.; Veleev, O. D.; Petsev, D. N.; Ivanov, I. B.; Borwankar, R. P. Charging of Oil-Water Interfaces Due to Spontaneous Adsorption of Hydroxyl Ions. *Langmuir* **1996**, 12, 2045-2051.
- ⁷¹ Thomson, W. On a Self-Acting Apparatus for Multiplying and Maintaining Electric Charges, with Applications to Illustrate the Voltaic Theory. *Proceedings of the Royal Society of London* **1867**, 16, 67-72.
- ⁷² Armstrong, W. G. On the Electricity of a Jet of Steam Issuing from a Boiler, in Letters to M. Faraday. *Philosophical Magazine* **1840**, 17, 370-374.
- ⁷³ Wilson, C. T. R. On the Comparative Efficiency as Condensation Nuclei of Positively and Negatively Charged Ions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* 1899, 193, 289-308.
- ⁷⁴ SEIKO EPSON CORP Liquid Ejection Apparatus e.g. Inkjet Printer, has Piezoelectric Element Ejecting Liquid Charging, Charging/discharging part Operating piezoelectric Element by Inductor, and Control part Adjusting Magnitude of Electric Current. JP 2,011,046,028-A. 2009.
- ⁷⁵ Mugele, F.; Duits, M.; Ende, D. Electrowetting: A Versatile Tool for Drop Manipulation, Generation, and Characterization. *Advances in Colloid and Interface Science* **2010**, 161, 115-123.
- ⁷⁶ Gaskell, S. J. Electrospray: Principles and Practice. *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, 32, 677-688.

-
- ⁷⁷ Zeng, J.; Korsmeyer, T. Principles of Droplet Electrohydrodynamics for Lab-on-a-chip. *Lab on a Chip* **2004**, 4, 265–277.
- ⁷⁸ Kang, K. H. How Electrostatic Fields Change Contact Angle in Electrowetting. *Langmuir* **2002**, 18, 10318–10322.
- ⁷⁹ Helsdon Jr, J. H.; Gattaleeradapan, S.; Farley, R. D.; Waits, C. C. An Examination of the Conductive Charging Hypothesis: Charge Structural, Electric Fields and Maxwell Currents. *Journal of Geophysical Research* **2002**, 107, 4630.
- ⁸⁰ Saunders, C. P. R. A Review of Thunderstorm Electrification Processes. *Journal of Applied Meteorology* **1993**, 32, 642-655.
- ⁸¹ Vonnegut, B. Some Facts and Speculations Concerning the Origin and Role of Thunderstorm Electricity. *Meteorological Monographs* **1963**, 5, 224-241.
- ⁸² Mason, B. J. The Physics of the Thunderstorm. *Proceedings of the Royal Society of London A* **1972**, 327, 433-466.
- ⁸³ Katz, J. L.; Fisk, J. A.; Chakarov, V. M. Condensation of a Supersaturated Vapor IX. Nucleation on Ions. *Journal of Chemical Physics* **1994**, 101, 2309-2318.
- ⁸⁴ Gao, G. T.; Oh, K. J.; Zeng, X. C. Effect of Uniform Electric Field on Homogeneous Vapor–Liquid Nucleation and Phase Equilibria. II. Extended Simple Point Charge Model Water. *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 2533-2538.
- ⁸⁵ Rayleigh, L. On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses Charged with Electricity. *Philosophical Magazine* **1882**, 14, 184–186.
- ⁸⁶ Smith, J. N.; Flagan, R. C.; Beauchamp, J. L. Droplet Evaporation and Discharge Dynamics in Electrospray Ionization. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 9957-9967.

-
- ⁸⁷ Taflin, D. C.; Ward, T. L.; Davis, E. J. Electrified Droplet Fission and the Rayleigh Limit. *Langmuir* **1989**, 5, 376-384.
- ⁸⁸ Gomez, A.; Tang, K. Charge and Fission of Droplets in Electrostatic Sprays. *Physics of Fluids* **1994**, 6, 404-414.
- ⁸⁹ Duft, D.; Achtzehn, T.; Müller, R.; Huber, B. A.; Leisner, T. Rayleigh Jets from Levitated Microdroplets. *Nature* **2003**, 421, 128.
- ⁹⁰ Ahadi, E.; Konermann, L. Surface Charge of Electrosprayed Water Nanodroplets: A Molecular Dynamics Study. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 11270–11277.
- ⁹¹ Di Virgilio, V.; Bermejo, S.; Castaner, L. Wettability Increase by Corona Ionization. *Langmuir* **2011**, 27, 9614-9620.
- ⁹² Bering, E. A.; Few, A. A.; Benbrook, J. R. The Global Electric Circuit *Physics Today* **1998**, 51, 24–30.
- ⁹³ IUPAC. Gold Book, <http://goldbook.iupac.org/E01992.html>. Acessado em janeiro de 2013.
- ⁹⁴ Amin, M. S.; Peterson, T. F.; Zahn, M. Advanced Faraday Cage Measurements of Charge and Open-Circuit Voltage using Water Dielectrics. *Journal of Electrostatics* **2006**, 64, 424-430.
- ⁹⁵ Ovchinnikova, K.; Pollack, G. H. Can Water Store Charge? *Langmuir* **2009**, 25, 542-547.
- ⁹⁶ Corti, H. R.; Colussi, A. J. Do Concentration Cells Store Charge in Water? Comment on Can Water Store Charge? *Langmuir* **2009**, 25, 6587-6589.
- ⁹⁷ Ovchinnikova, K.; Pollack, G. H. Reply to Comment on "Can water store charge? *Langmuir* **2009**, 25, 11202.

⁹⁸ Corti, H. R.; Colussi, A. J. Response to Reply to Comment on Can Water Store Charge? *Langmuir* **2009**, 25, 11203.

⁹⁹ Loeb, L. B. *Electrical Coronas: Their Basic Physical Mechanisms*; University of California Press: Los Angeles, 1965.

¹⁰⁰ <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/517052/Saint-Elmos-fire>, acessada em dezembro de 2012.

¹⁰¹ Priestley, J. *The History and Present State of Electricity with Original Experiments*. Printed for J. Dodsley, J. Johnson and T. Cadell: London, 1767.

¹⁰² Treumann, R. A.; Klos, Z.; Parrot, M. Physics of Electric Discharges in Atmospheric Gases: An Informal Introduction. *Space Science Reviews* **2008**, 137, 133-148.

¹⁰³ CELANESE CORPORATION. Electret Making Process using Corona Discharge. US Patent 4,623,438, 1983.

¹⁰⁴ Ohsawa, A. Efficient Charge Neutralization with an AC Corona Ionizer. *Journal of Electrostatics* **2007**, 65, 598-606.

¹⁰⁵ Park, S. J.; Jin, J. S. Effect of Corona Discharge Treatment on the Dyeability of Low-density Polyethylene Film. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 236, 155-160.

¹⁰⁶ Bush, D.; Jung, J. Transparent, Biaxially Orientated Polyolefinic with Improved Bonding Properties. U.S. Patent 7,410,675, 2008.

¹⁰⁷ Chen, B.-L.; Barker, J. A. Method of Improving the Printing of Polyolefins with Water-Based Inks. U.S. Patent 5,232,966, 1993.

¹⁰⁸ Mizuno, A. Electrostatic Precipitation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2000**, 7, 615-624.

-
- ¹⁰⁹ Pekarek, S. DC Corona Discharge Ozone Production Enhanced by Magnetic Field. *European Physical Journal D* **2010**, 56, 91-98.
- ¹¹⁰ Nifuku, M.; Horváth, M.; Bodnár, J.; Zhang, G.; Tanaka, T.; Kiss, E.; Woynárovich, G.; Katoh, H. A Study on the Decomposition of Volatile Organic Compounds by Pulse Corona. *Journal of Electrostatics* **1997**, 40-41, 687-692.
- ¹¹¹ Kho, C. T.; Baker-Finch, S. C.; McIntosh, K. R. The Study of Thermal Silicon Dioxide Electrets Formed by Corona Discharge and Rapid-thermal Annealing. *Journal of Applied Physics* **2011**, 109, 53108-53113.
- ¹¹² Goldman, M.; Goldman, A.; Sigmond, R. S. The Corona Discharge, its Properties and Specific Uses. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57, 1353-1362.
- ¹¹³ Sano, N.; Yamane, Y.; Hori, Y.; Akatsuka, T.; Tamon, H. Application of Multiwalled Carbon Nanotubes in a Wetted-Wall Corona-Discharge Reactor to Enhance Phenol Decomposition in Water. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 9901-9909.
- ¹¹⁴ English, W. N. Corona from a Water Drop. *Physical Review* **1948**, 74, 179-189.
- ¹¹⁵ Xu, D.; Li, J.; Wu, Y.; Wang, L.; Sun, D.; Liu, Z.; Zhang, Y. Discharge Characteristics and Applications for Electrostatic Precipitation of Direct Current: Corona with Spraying Discharge Electrodes. *Journal of Electrostatics* **2003**, 57, 217-224.
- ¹¹⁶ Loeb, L. B.; Parker, J. H.; Dodd, E. E.; English, W. N. The Choice of Suitable Gap Forms for the Study of Corona Breakdown and the Field Along the Axis of a Hemispherically Capped Cylindrical Point to Plane Gap. *Review of Scientific Instruments* **1950**, 21, 42-47.

-
- ¹¹⁷ Loeb, L. B. Discharge through Gases. *Science* **1947**, 106, 229-236.
- ¹¹⁸ Bailey, V. A.; Phill, M. A. D. On the attachment of electros to gas molecules. *Philosophical Magazine* **1925**, 50, 825-843.
- ¹¹⁹ Bradbury, N. E. Note The Electronic Configuration of Molecules and Their Electron Affinity. *Journal of Chemical Physics* **1934**, 2, 840.
- ¹²⁰ Giacometti, J. A.; Oliveira, O. N. Jr. Corona Charging of Polymers. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **1992**, 27, 924-943.
- ¹²¹ Ramachandran, N.; Jaroszeski, M.; Hoff, A. M. Molecular Delivery to Cells Facilitated by Corona Ion Deposition. *IEEE Transactions on Nanobioscience*. **2008**, 7, 233-239.
- ¹²² Mangipudi, V.; Tirrell, M.; Pocius, A. V. Direct Measurement of the Surface-Energy of Corona-Treated Polyethylene Using the Surface Force Apparatus. *Langmuir* **1995**, 11, 19-23.
- ¹²³ Zhang, D.; Sun, Q.; Wadsworth, L. C. Mechanism of Corona Treatment on Polyolefin Films. *Polymer Engineering Science* **1998**, 38, 965-970.
- ¹²⁴ Shahin, M. M. Mass Spectrometric Studies of Corona Discharge in Air at Atmospheric pressures. *Journal of Chemical Physics* **1966**, 45, 2600-2605.
- ¹²⁵ Waltman, M. J.; Dwivedi, P.; Hill, H. H.; Blanchard, W. C.; Ewing, R. G. Characterization of a Distributed Plasma Ionization Source (DPIS) for Ion Mobility Spectrometry and Mass Spectrometry. *Talanta* **2008**, 77, 249-255.
- ¹²⁶ Zhiqiang, X.; Zhang, L.; Chen, G. Decay of Electric Charge on Corona Charged Polyethylene. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, 40, 7085-7089.

-
- ¹²⁷ Chen, G.; Xu, Z.; Zhang, L. W. Measurement of the Surface Potential Decay of Corona-Charged Polymer Films Using the Pulsed Electroacoustic Method. *Measurement Science and Technology* **2007**, *18*, 1453-1458.
- ¹²⁸ Chen, G. A New Model for Surface Potential Decay of Corona-Charged Polymers. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43*, 055405 (7pp).
- ¹²⁹ Neudeck, G. W. *The PN Junction Diode*, 2nd ed.; Addison Wesley: Publishing Company, 1989.
- ¹³⁰ Thomson, W. Contact Electricity of Metals. *Philosophical Magazine* **1898**, *46*, 82-120.
- ¹³¹ Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. Kelvin Probe Force Microscopy and its Application. *Surface Science Reports* **2011**, *66*, 1-27.
- ¹³² Zisman, W. A. A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals. *Review of Scientific Instruments* **1932**, *3*, 367-370.
- ¹³³ Naieni, A. K.; Bahrami, F.; Yasrebi, N.; Rashidian, B. Design and Study of an Enhanced Faraday Cup Detector. *Vacuum* **2009**, *83*, 1095-10999.
- ¹³⁴ Gouveia, R. F.; Ducati, T. R. D.; Burgo, T. A. L.; Rezende, C. A.; Bernardes, J. S.; Galembeck, G. Eletização de Dielétricos: Novas Propostas para Resolver Velhos Problemas. *Química Nova* **2010**, *33*, 2103-2107.
- ¹³⁵ Adam, N. K. *The Physics and Chemistry of Surfaces*, 3th ed.; Dover Publications Inc.: New York, 1968.
- ¹³⁶ Adamson, A. W.; Gast, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- ¹³⁷ Pallas, N. R.; Harrison, Y. An Automated Drop Shape Apparatus and the Surface Tension of Pure Water. *Colloids and Surfaces* **1990**, *43*, 169-194.

-
- ¹³⁸ Lando, J. L.; Oakley, H. T. Tabulated Correction Factors for the Drop-Weight-Volume Determination of Surface and Interfacial Tensions. *Journal of Colloid Interface Science* **1967**, 25, 526-530.
- ¹³⁹ García, R.; Pérez, R. Dynamic Atomic Force Microscopy Methods. *Surface Scientific Reports* **2002**, 47, 197-301.
- ¹⁴⁰ Pliego Jr, J. R.; Riveros, J. M. Ab Initio Study of the Hydroxide Ion–water Clusters: An Accurate Determination of the Thermodynamic Properties for the Processes $n\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-4$). *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 112, 4045-4052.
- ¹⁴¹ Iribarne, J. V.; Thomson, B. A. On the Evaporation of Small Ions from Charged Droplets. *Journal of Chemical Physics* **1976**, 64, 2287-2294.
- ¹⁴² Nguyen, S.; Fenn, J. B. Gas-phase Ions of Solute Species from Charged Droplets of Solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, 104, 1111-1117.
- ¹⁴³ Kebarle, P.; Verkerk, U. H. Electrospray: From Ions in Solutions to Ions in the Gas Phase, what we Know Now. *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, 28, 898-917.
- ¹⁴⁴ Warshavsky, V. B.; Bykov, T. V.; Zeng, X. C. Effects of External Electric Field on the Interfacial Properties of Weakly Dipolar Fluids. *Journal of Chemical Physics* **2001**, 114, 504-512.
- ¹⁴⁵ Tolman, R. C. Colloids and Negative Surface Tension. *Science* **1916**, 44, 565-567.
- ¹⁴⁶ Harkins, W. D.; Cheng, Y. C. The Orientation of Molecules in Surfaces. VI. Cohesion, Adhesion, Tensile Strength, Tensile Energy, Negative Surface Energy, Interfacial Tension, and Molecular Attraction. *Journal of the American Chemical Society* **1921**, 43, 35-53.

-
- ¹⁴⁷ Facsko, S.; Dekorsy, T.; Koerd, C.; Trappe, C.; Kurz, H.; Vogt, A.; Hartnagel, H. L. Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering. *Science* **1999**, 285, 1551-1553.
- ¹⁴⁸ Marrink, S. J.; Mark, A. E. Effect of Undulations on Surface Tension in Simulated Bilayers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 6122-6127.
- ¹⁴⁹ Weast, R. C. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, 1979.
- ¹⁵⁰ Lowke, J. J. Theory of Electrical Breakdown in Air- The Role of Metastable Oxygen Molecules. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1992**, 25, 202-210.
- ¹⁵¹ Montanari, G. C. Dielectric Material Properties Investigated through Space Charge Measurements. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2004**, 11, 56-64.
- ¹⁵² Montanari, G. C.; Morshuis, P. H. F. Space Charge Phenomenology in Polymeric Insulating Materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2005**, 12, 754-765.
- ¹⁵³ Augè, J. L.; Laurent, C.; Fabiani, D.; Montanari, G. C. Investigating DC Polyethylene Threshold by Space Charge: Current and Electroluminescence Measurements. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2000**, 7, 797-803.
- ¹⁵⁴ Laurent, C.; Teyssedre, G.; Montanari, G. C. Time-Resolved Space Charge and Electroluminescence Measurements in Polyethylene Under AC Stress. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* **2004**, 11, 554-560.
- ¹⁵⁵ Bormashenko, E.; Chaniela, G.; Grynyova, R. Towards Understanding Hydrophobic Recovery of Plasma Treated Polymers: Storing in High Polarity

Liquids Suppresses Hydrophobic Recovery. *Applied Surface Science* **2013**, 273, 549-553.

¹⁵⁶ M. Pascual, M.; Balart, R.; Sanchez, L.; Fenollar, O; Calvo, O. Study of the Aging Process of Corona Discharge Plasma Effects on Low Density Polyethylene Film Surface. *Journal of Materials Science* **2008**, 43, 4901-4909.

¹⁵⁷ Xiao, G. Solvent-Induced Changes on Corona-Discharge-Treated Polyolefin Surfaces Probed by Contact Angle Measurements. *Journal of Colloid Interface Science* **1995**, 171, 200-204.

¹⁵⁸ Kim, C. Y.; Goring, D. A. I. Surface Morphology of Polyethylene after Treatment in a Corona Discharge. *Journal of Applied Polymer Science* **1971**, 15, 1357-1364.

¹⁵⁹ Strobel, M.; Jones, V.; Lyons, C. S.; Ulsh, M.; Kushner, M. J.; Dorai, R.; Branch, M. C. A Comparison of Corona-Treated and Flame-Treated Polypropylene Films. *Plasmas and Polymers* **2003**, 8, 61-95.

¹⁶⁰ Overney, R. M.; Güntherodt, H.-J.; Hild, S. Corona-Treated Isotactic Polypropylene Films Investigated by Friction Force Microscopy. *Journal of Applied Physics* **1994**, 75, 1401-1404.