



THIAGO AUGUSTO DE LIMA BURGO

**TRIBOELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS: MOSAICOS
MACROSCÓPICOS DE CARGA E SEUS EFEITOS SOBRE AS FORÇAS DE
ATRITO EM INTERFACES**

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

THIAGO AUGUSTO DE LIMA BURGO

**TRIBOELETRIZAÇÃO DE POLÍMEROS DIELÉTRICOS: MOSAICOS
MACROSCÓPICOS DE CARGA E SEUS EFEITOS SOBRE AS FORÇAS DE
ATRITO EM INTERFACES**

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

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

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR THIAGO AUGUSTO DE LIMA BURGO, 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**

B915t Burgo, Thiago Augusto de Lima (1984-).
Triboeletrização de polímeros dielétricos: mosaicos
macroscópicos de carga e seus efeitos sobre as forças
de atrito em interfaces / Thiago Augusto de Lima Burgo.
– Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Fernando Galembeck.

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

1. Triboeletrização. 2. Portadores de carga. 3.
Coeficiente de atrito. 4. Adesão. 5. Microscopia de força
lateral. I. Galembeck, Fernando. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Triboelectrification of dielectric polymers: macroscopic mosaics of charge and its effects on friction forces at interfaces

Palavras-chave em inglês:

Triboelectrification

Charge carriers

Friction coefficient

Adhesion

Lateral force microscopy

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Fernando Galembeck [Orientador]

Adley Forti Rubira

Yoshio Kawano

Ítalo Odone Mazale

Marcelo Ganzarolli de Oliveira

Data de defesa: 19/04/2013

Programa de pós-graduação: Química

DEDICATÓRIA

*Ao carinho e amor dos meus pais, Paulo e Silvana,
à lembrança constante dos meus avós Diógenes e Aracy,
ao intenso amor de minha avó Maria Célia,
ao tão forte laço de amor e amizade dos meus irmão Túlio e Larissa,
aos meus sobrinhos Murilo e João Felipe por seus sorrisos,
dedico.*

“Todas as coisas estão cheias de deuses”
Tales de Mileto

AGRADECIMENTOS

Sinto o prazer de agradecer:

ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, por ter me aceito como seu aluno desde o mestrado, permitindo integrar tão prestigioso grupo de pesquisa, pela orientação valiosa (muitas vezes junto à bancada), exemplo e aspiração profissional, e sobretudo pela sua compreensão e amizade, meu reconhecimento e agracedimento;

aos amigos do laboratório: Leandra, Lucimara, Kelly, Lia, Ana, Cristiane, Maria do Carmo, Douglas, Carlos Leite, Juliana, Rúbia, Telma, Prof. Dra. Camila Rezende, pelas discussões valorosas e amizade;

aos funcionários da Unicamp, em especial ao Sr. Mário (Mecânica Fina) pelas muitas peças confeccionadas;

ao Instituto de Química da Unicamp, Departamento de Físico-Química e a Coordenação de Pós-Graduação, pelas oportunidades;

aos meus ex-professores da Universidade Estadual de Maringá, em especial aos professores Adley Forti Rubira, Jesuí Visentainer, Ourides Santin Filho, Edvani Curti Muniz, Claudio Oliveira e Nilson Evelásio de Souza, por extrapolarem o dever no esforço de proporcionar uma formação de excelência;

aos grandes amigos, Giovani Conturbia, Mario Killner, Miguel Tayar Galante, Leandra Pereira dos Santos, Ronnie Das, Luigi Picelli, Alex Mota, Ibraheem Shidi, Elias El Zayek, Camilo Teixeira, Ramon Rios, Juliana Neves, Bianca Kazitoris, Júlio Cesar Neves, por deixarem minha vida mais prazerosa e pela atenção;

ao CNPq, pelo suporte financeiro;

à minha querida família, por me amparar em tão singular berço de educação, compreensão, caráter e amor;

e a Deus, por toda sorte de bênçãos derramadas sobre minha vida.

CURRÍCULO

Thiago Augusto de Lima Burgo

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Presidente Prudente, São Paulo

Data de nascimento: 20/03/1984

E-mail: tburgo@iqm.unicamp.br ; burgounicamp@gmail.com

Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/5737213839553155>

Objetivos / Áreas de Interesse

Desde o mestrado, trabalha com fenômenos eletrostáticos em interfaces sólido/sólido, sólido/liquido e sólido/gás envolvendo principalmente polímeros dielétricos. Tem experiência em microscopia de força atômica em diversos modos de contato e não-contato como: modos de topografia (AFM); Potencial e Força Elétrica (KFM e EFM), Constante de Fase, Curvas de Força-distância, Microscopia de Força Lateral ou Microscopia de Fricção (LFM). Também utiliza eletrodos macroscópicos de Kelvin no estudo de padrões elétricos de materiais. Tem conhecimento de técnicas de caracterização de superfície (Raman, XPS, FTIR, Fluorescência de Raios X e microscopia eletrônica analítica (EDS), ângulo de contato). Recentemente vem estudando fenômenos de tribologia e nanotribologia ligado ao atrito de materiais.

Formação Acadêmica

- Graduação: Bacharel em Química - Universidade Estadual de Maringá - Maringá /PR. Ano de obtenção: 2007.
- Mestrado: Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNICAMP - Campinas /SP.
Título: Indução e Dissipação de Cargas em Dielétricos: Evidências do Papel da Atmosfera como Reservatório de Cargas. Ano de obtenção: 2009.
Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck
- Doutorado em andamento: Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNICAMP - Campinas /SP.
Título: Triboeletrização de Polímeros Dielétricos. Conclusão prevista para 03/2013.
Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck
- Visiting Scientist: Bioengineering Department, University of Washington – Seattle /WA – USA.
Título: Water Flow Electrification. Período: 07/2011 a 01/2012
Supervisor: Prof. Dr. Gerald H. Pollack

Produção científica

Publicações

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-Arrayed Ions on Polymer Surfaces. *Langmuir*, v. 28, p. 7407-7416, **2012**.

FRANCISCO, K. R. ; **BURGO, T. A. L.**; GALEMBECK, F. Tribocharged Polymer Surfaces: Solvent Effect on Pattern Formation and Modification. *Chemistry Letters*, v. 41, p. 1256-1258, **2012**.

FOLLMANN, HEVELINE D. M. ; MARTINS, ALESSANDRO F. ; GEROLA, ADRIANA P. ; **BURGO, T. A. L.**; NAKAMURA, CELSO V. ; RUBIRA, ADLEY F. ; MUNIZ, EDVANI C. . Antiadhesive and Antibacterial Multilayer Films via Layer-by-Layer Assembly of TMC/Heparin Complexes. *Biomacromolecules*, v. 13, p. 3711-3722, **2012**.

BURGO, T. A.; DUCATI, T. R. D. ; FRANCISCO, K. R. ; CLINCKSPOOR, K. J. ; GALEMBECK, F.; GALEMBECK, S. E. Identification and stability of macroscopic electrostatic tribocharge patterns formed on PTFE surfaces. Philadelphia. Abstracts of Papers - American Chemical Society, **2012**.

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*, p. 401-409, **2011**.

BURGO, T. A. L. ; GALEMBECK F. Humid atmosphere exchanges electric charge with glass surfaces. Abstracts of Papers - American Chemical Society, v. 241, p. 196-COL, **2011**.

GOUVEIA, R. F. ; DUCATI, T. R. D. ; **BURGO, T. A. L.** ; REZENDE, C. A. ; BERNARDES, J. S.; GALEMBECK, F. Eletrização de dielétricos: novas propostas para resolver velhos problemas. *Química Nova*, v. 33, p. 2103-2107, **2010**.

SOARES, L. C.; BERTAZZO, S.; **BURGO, T. A. L.**; BALDIM, V.; GALEMBECK, F. A New Mechanism for the Electrostatic Charge Build-up and. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 19, p. 277-286, **2008**.

Patente

GALEMBECK, F; DUCATI, T. R.; GOUBEIA R. F.; **BURGO, T. A. L.** PROCESSO DE ELETRIZAÇÃO DE MATERIAIS POR ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE ÁGUA, PRODUTOS ELETRIZADOS PELO DITO PROCESSO E USO DOS MESMOS. PROCESSO PROTOCOLADO NO INPI. **DATA DO DEPÓSITO: 18.12.09. PROTOCOLO Nº 018090056150.**

Premiações

- 1st Place. “2013 Joint Electrostatic Conference Student Paper Award, Electrostatics Society of America”. Cocoa Beach, USA. *2013 Joint Electrostatic Conference*.
- 2nd Place. “2012 Joint Electrostatic Conference Student Paper Award, Electrostatics Society of America”. Cambridge, Canada. *2012 Joint Electrostatic Conference*.

- “PRÊMIO UNICENTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia” Guarapuava/ PR. *XVIII Seminário de Pesquisa, XIII Semana de Iniciação Científica e I Jornada paranaense de Grupos PET.*

Idiomas

- Inglês (Domínio da leitura, escrita e conversação).

Outros

Estágio

- Laboratório de AGROQUÍMICA E MEIO AMBIENTE, Departamento de Química - Universidade Estadual de Maringá - UEM. Maringá/ PR.

Período: 15/05/2006 a 09/11/2006, numa carga horária total de 140 (cento e quarenta) horas.

Atividades: -preparação de reagentes; -preparação de amostras de solo para as respectivas análises; -análise de boro; -análise de enxofre em solo; e -análise foliar.

Coordenador: Prof. Dr. Ervim Lenzi.

Monitorias

- Programa Estágio Docente (PED)”

Disciplina: QF431 (Físico-Química).

Local: Universidade Estadual de Campinas – Unicamp. Campinas /SP.

Período: 06/2010 a 12/2010.

- “XXI Semana de Química da UEM” (Processo 1291/05)

Local: Universidade Estadual de Maringá - UEM. Maringá /PR.

Período: 13/06/2005 a 17/06/2005

Apresentações orais

- “2013 Electrostatics Joint Conference. Friction coefficient dependence on surface charges.” Cocoa Beach-USA. **2013**
- “8th International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT). Triboelectricity of insulators.” Rio de Janeiro. **2013**
- “Fall 2012 Philadelphia ACS National Meeting. Triboelectricity: Macroscopic charge patterns formed by self-arraying ions on polymer surfaces.” Filadélfia-USA. **2012**
- “2012 Electrostatics Joint Conference. Identification and stability of macroscopic electrostatic tribocharge patterns formed on PTFE surfaces.” Cambridge-Canada. **2012**
- “IX Mostra de Profissões.” Centro Universitário de Maringá - CESUMAR. Maringá. **2006**
- “VIII Mostra de Profissões.” Centro Universitário de Maringá - CESUMAR. Maringá. **2005**
- “VII Mostra de Profissões.” Centro Universitário de Maringá - CESUMAR. Maringá. **2005**.

Triboeletrização de polímeros dielétricos: mosaicos macroscópicos de carga e seus efeitos sobre as forças de atrito em interfaces

***Palavras-chave:** triboeletrização, polímeros, portadores de carga, coeficiente de atrito, forças de adesão, microscopia de força lateral.*

Resumo

A triboeletrização de polímeros gera domínios macroscópicos de carga positiva e negativa, verificando a geometria fractal de mosaicos de carga previamente detectados por microscopia de sonda elétrica. Utilizando métodos analíticos adequados (espectroscopia de perda de energia de elétrons, microespectroscopia infravermelho/Raman e carbonização/colorimetria) e cálculos teóricos, espécies positivas foram identificadas como hidrocarbocátions e espécies negativas como fluorocarbânions. A triboeletrização de PTFE com PE é entendida como segue: a ruptura homolítica mecanoquímica da cadeia é seguida por transferência eletrônica dos radicais livres de hidrocarbonetos para os radicais mais eletronegativos do fluorocarbono. Os íons gerados pelos fragmentos de cadeia sofrem auto-ordenamento de acordo com a teoria de Flory-Huggins, formando os padrões macroscópicos observados experimentalmente. Estes resultados mostram que a triboeletrização só pode ser compreendida considerando os eventos químicos complexos provocados por ação mecânica, acoplados a conceitos bem estabelecidos pela físico-química.

Além disso, o atrito entre superfícies dielétricas produz padrões de carga fixos e estáveis que contribuem para interações eletrostáticas entre superfícies. Medidas de coeficiente de resistência de rolamento de esferas de vidro sobre PTFE triboeletrizado, bem como de atrito estático de pellets de polietileno e imagens de microscopia de força lateral, mostraram que as forças de atrito aumentam muitas vezes em superfícies triboeletrizadas, nas quais as contribuições das interações eletrostáticas podem suplantar todas outras contribuições. Estes resultados são explicados considerando um mecanismo segundo o qual a indução de carga por uma superfície triboeletrizada no contato com outra superfície dissipa energia durante o atrito, sugerindo novas abordagens para controlar atrito em interfaces pelo controle da formação de tribocargas.

Triboelectrification of dielectric polymers: macroscopic mosaics of charge and its effects on friction forces at interfaces

Keywords: *triboelectrification, polymers, charge carriers, friction coefficient, adhesion forces, lateral force microscopy.*

Abstract

Tribocharged polymers display macroscopically patterned positive and negative domains, verifying the fractal geometry of electrostatic mosaics previously detected by electric probe microscopy. Using suitable analytical techniques (electron energy-loss spectral imaging, infrared/Raman microspectrophotometry and carbonization/colorimetry) and theoretical calculations, the positive species were identified as hydrocarbocations and the negative species as fluorocarbanions. A comprehensive model is presented for PTFE tribocharging with PE: mechanochemical chain homolytic rupture is followed by electron transfer from hydrocarbon free radicals to the more electronegative fluorocarbon radicals. Polymer ions self-assemble according to Flory-Huggins theory, thus forming the experimentally observed macroscopic patterns. These results show that tribocharging can only be understood by considering the complex chemical events triggered by mechanical action, coupled to well-established physicochemical concepts.

Also, friction between dielectric surfaces produces patterns of fixed, stable electric charges that in turn contribute electrostatic components to surface interactions between the contacting solids. The coefficient of rolling resistance of glass beads on tribocharged PTFE was measured, as well as the static friction coefficient of polyethylene pellets on PTFE and friction force on the scanning probe during lateral-force microscopy imaging. Results show that friction coefficients may increase many-fold on tribocharged surfaces and the contribution of electrostatic interactions may supersede all other contributions to friction. These results are explained considering a mechanism according to which charge induction by an electrified surface on a contacting body accounts for energy dissipation during friction suggesting new approaches to control friction coefficients, by controlling tribocharge formation.

Índice

Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Técnicas Experimentais	7
2.1. <i>O Método de Kelvin</i>	7
2.2. <i>Microscopia de Força Lateral (LFM)</i>	10
2.2.1. <i>Calibração do LFM: O Método da Cunha</i>	11
Capítulo 3: Triboeletrização de Dielétricos	15
3.1. <i>Introdução</i>	15
3.2. <i>Objetivos</i>	20
3.3. <i>Experimental</i>	20
3.4. <i>Resultados e Discussão</i>	25
3.5. <i>Conclusão</i>	46
3.6. <i>Estágio: A Água na Série Triboelétrica</i>	48
3.6.1. <i>Introdução</i>	48
3.6.2. <i>Experimental</i>	49
3.6.3. <i>Resultados e Discussão</i>	51
3.6.4. <i>Conclusão</i>	56
Capítulo 4: Coeficiente de Atrito e sua Dependência com a Triboeletrização	57
4.1. <i>Introdução</i>	57
4.1.1. <i>Triboeletricidade x Atrito</i>	59
4.2. <i>Objetivos</i>	63
4.3. <i>Experimental</i>	63
4.4. <i>Resultados e Discussão</i>	71
4.5. <i>Conclusão</i>	84
Capítulo 5: Outros Resultados: Indução Eletrostática em Condutores e Dielétricos	85
5.1. <i>Indução em Materiais Condutores</i>	85
5.1.1. <i>Introdução: Superfícies Equipotenciais</i>	85
5.1.2. <i>Objetivos</i>	89
5.1.3. <i>Experimental</i>	89
5.1.4. <i>Resultados e Discussão</i>	91
5.1.5. <i>Conclusão</i>	96
5.2. <i>Indução em Dielétricos</i>	97
5.2.1. <i>Introdução: Dielétricos sob Campo Elétrico</i>	97
5.2.2. <i>Objetivos</i>	99
5.2.3. <i>Experimental</i>	99
5.2.4. <i>Resultados e Discussão</i>	101
5.2.5. <i>Conclusão</i>	108
Conclusão Geral	109
Referências	111

Índice de Figuras

Figura 1. O método de Kelvin.....	8
Figura 2. Exemplo de curva de força distância para uma amostra incompressível..	12
Figura 3. Ilustração dos loops de atrito (traço e retraço) sobre uma superfície angulada.	14
Figura 4. Triboplasma gerado em superfícies sob regimes deslizantes.....	17
Figura 5. Procedimento experimental utilizado nos experimentos de triboeletrização.....	21
Figura 6. Arranjo experimental utilizado para as medidas de potencial eletrostático da superfície de isolantes	22
Figura 7. Padrões de potencial elétrico macroscópicos obtidos usando duas técnicas de triboeletrização.....	26
Figura 8. Potencial elétrico em amostras de PTFE e PE/PEAD.....	28
Figura 9. Variação do potencial eletrostático em PTFE triboeletrizado	30
Figura 10. Microscopia de força atômica de PTFE antes e depois da abrasão.	30
Figura 11. Decaimento do potencial eletrostático em PTFE triboeletrizado.....	31
Figura 12. Dissipação de carga em PTFE pela imersão em diferentes líquidos.....	32
Figura 13. Variação das tribocargas pelo contato com diferentes líquidos.....	35
Figura 14. “Espelhamento” do potencial pela extração parcial das cargas eletrostáticas.....	36
Figura 15. Identificação dos portadores de carga elétrica positiva	38
Figura 16. Pirólise em PTFE triboeletrizado.....	38
Figura 17. Identificação dos portadores de carga elétrica negativa via EELS.....	39
Figura 18. Mecanismo de triboeletrização para o contato de polímeros isolantes....	44
Figura 19. Eletrolitografias macroscópicas obtidas na superfície de PTFE.....	46
Figura 20. Arranjo experimental para as medidas de eletrização por fluxo.....	50
Figura 21. Eletrização de água ao fluir através de diferentes tubos.....	51
Figura 22. Mecanismo de eletrização da água sob fluxo.....	55
Figura 23. Influência de campos elétricos externos sobre a carga adquirida por água.....	55
Figura 24. Silanização de vidro com Me_3SiCl	64
Figura 25. Determinação do coeficiente de resistência de rolamento (CoRR).....	65
Figura 26. Determinação do ângulo de atrito	67
Figura 27. Calibração de LFM pelo método da cunha	69
Figura 28. Determinação do CoRR de esferas de vidro rolando sobre a superfície de PTFE triboeletrizado.....	71
Figura 29. Determinação do CoRR de esferas de vidro silanizadas sobre PTFE triboeletrizado.....	72
Figura 30. Triboeletrização de PTFE com esferas de vidro	74
Figura 31. Triboeletrização de PTFE com esferas de vidro. Replicata.....	74
Figura 32. Efeito da triboeletrização sobre os ângulos de atrito de PE sobre PTFE..	75
Figura 33. Microscopia de Força Lateral (LFM) em PTFE.....	77
Figura 34. Dimensão fractal pelo método de contagem de caixas (LFM).....	78
Figura 35. Microscopia de Força Kelvin (KFM) em PTFE.....	78

Figura 36. Dimensão fractal pelo método de contagem de caixas (LFM).....	79
Figura 37. Dissipação de energia e indução de carga.....	81
Figura 38. Efeito da triboeletrização sobre os ângulos de atrito	82
Figura 39. Linhas de campo elétrico provenientes de uma carga teste nas proximidades de um condutor	86
Figura 40. (a) Carga teste q localizada acima de um condutor ligado ao terra e (b) duas cargas igualmente espaçadas sem um condutor entre elas.....	86
Figura 41. a) Placa de alumínio com duas amostras de PEBD eletrizadas nas extremidades e b) representação esquemática do experimento de aplicação de uma diferença de potencial utilizando eletrodos conectados a uma fonte.....	90
Figura 42. Mapa de potencial eletrostático de alumínio com PEBD como indutor....	92
Figura 43. Variação do potencial eletrostático ao longo da placa de alumínio.....	92
Figura 44. Mapa de potencial elétrico de alumínio com dois eletrodos nas suas extremidades.....	93
Figura 45. Variação do potencial eletrostático sobre a superfície de alumínio.....	94
Figura 46. Variação do potencial eletrostático sobre a superfície de aço inoxidável	95
Figura 47. Potencial eletrostático em alumínio.....	96
Figura 48. Caracterização das placas de vidro	100
Figura 49. Esquema ilustrando a amostra de vidro submetida a uma diferença de potencial DC.....	101
Figura 50. Esquema ilustrando a amostra de vidro submetida a uma diferença de potencial DC.....	102
Figura 51. Vidro sob tensão DC e baixa umidade relativa.....	102
Figura 52. Vidro sob tensão DC em diferentes umidades relativas.....	103
Figura 53. Decaimento do potencial eletrostático com a UR	104
Figura 54. Cinética de carga e descarga do potencial em vidro.....	105
Figura 55. Potencial eletrostático em vidro modificado.....	106
Figura 56. Mecanismo de eletrização de vidro sob um potencial DC.....	107

Índice de Tabelas

Tabela 1. Carga líquida determinada em <i>Faraday cup</i> ou somando as contribuições de todos os pixels dos mapas de potencial da Figura 7 aplicando o princípio de superposição..	29
Tabela 2. ΔG para a formação de íons a partir dos radicais livres de hidrocarboneto e fluorocarboneto correspondentes.	43
Tabela 3. Carga por massa adquirida por água após o contato com vários materiais. Os desvios padrão combinados são resultados de pelo menos cinco experimentos independentes.	53
Tabela 4. Máximos valores positivos e negativos registrados em alumínio e aço inox sob 80% e 10% de umidade relativa e uma tensão dc de 371 V.....	95
Tabela 5. Resultado da composição de vidro feita por MEV-EDX.....	100

Capítulo 1: Introdução

O início do pensamento científico é frequentemente atribuído aos filósofos da Grécia Antiga. A um em especial, Tales de Mileto (período pré-socrático, 624 a.C.), é frequentemente creditado o primeiro experimento científico que se tem notícia, no qual ao atritar um pedaço de âmbar ele percebeu que este atraía pequenos pedaços de palha^{1,2,3,4}. Platão, por sua vez, abordou no célebre diálogo de Timeu⁵ (360 a.C.) assuntos de astronomia, da composição dos materiais, do magnetismo e também do efeito do âmbar[†], que para nós hoje é a triboeletrização⁶.

Ao conjecturar acerca do nível científico que alcançamos hoje, é possível perceber que a ciência avançou de forma inimaginável, permitindo-nos fazer obras realmente impressionantes. Nos estudos de astronomia, somos capazes de enviar naves tripuladas ao espaço, explorar buracos negros e datar a idade do universo. Temos a tecnologia de criar novos materiais com propriedades complexas e peculiares, como os supercondutores, capazes de levar trens de alta velocidade. Por outro lado, a eletrostática, e mais precisamente a triboeletrização, não teve o mesmo progresso desde a época de Tales e Platão.

Mesmo embora o prefixo “tribo” tenha origem no grego e signifique atrito (τριβή: atrito), para ocorrer a eletrização, dois materiais precisam apenas ser postos em contato e então separados e como resultado ficam eletrizados. Qualquer pessoa é familiarizada com triboeletrização, até mesmo crianças que ao experimentar passar um objeto feito de plástico no cabelo podem atrair pequenos pedaços de papel. Mas quem são os

[†] Em seu tratado “*De Magnete*” em 1600, o médico e cientista inglês Willian Gilbert cunhou o termo em latim *electricus* para referir-se ao fenômeno de atração de materiais após serem atritados. Tal palavra tem origem no verbete grego *ἤλεκτρον* (*ēlektron*) que significa **âmbar**.

portadores de cargas, ou melhor, quais são as espécies que conferem cargas a esses materiais? Quais os mecanismos de eletrização envolvidos? Surpreendentemente, não é possível saber com clareza^{6,7,8,9,10,11,12,13}.

Conceitos fundamentais de eletrização são bem estabelecidos e aplicados com sucesso em metais e semicondutores, mas não em isolantes. Nos condutores e semicondutores os portadores de cargas são elétrons ou “buracos” formados pela ausência destes. Quando dois materiais condutores estão em contato, elétrons saem do material que possui menor função trabalho para o material com maior função trabalho, até que os níveis de Fermi desses materiais se equilibrem em estados de mesma energia^{14,15}, dessa forma uma carga líquida negativa é resultado de um excesso de elétrons acumulados no material enquanto que uma carga positiva líquida é resultado da deficiência de elétrons. No caso dos dielétricos, uma vez que estes não apresentam elétrons com mobilidade detectável¹⁶, uma carga líquida observada não pode ser atribuída à ausência ou excesso de elétrons que tenham sido inseridos ou retirados do material.

Por ser em grande parte tratada pela eletrodinâmica clássica de Maxwell¹⁷ consolidada no final do século XIX e também tão comum em nossas atividades cotidianas, a eletrostática é frequentemente confundida como uma área bem compreendida e tratada de forma simplificada nos livros-texto dos cursos de física¹⁸. Mas o fato é que, mesmo sendo conhecida desde a Grécia Antiga, a triboeletrização segue como sendo uma das áreas menos compreendidas da física do estado sólido¹⁰.

Apesar da atual compreensão sobre a eletrização de dielétricos ser limitada, muitas tecnologias que utilizam os fenômenos eletrostáticos funcionam com sucesso, como por exemplo, a reciclagem de polímeros, precipitação eletrostática, pintura eletrostática, separação eletrostática de

misturas granulosas além de uma das aplicações mais importantes e conhecidas, a eletrofotografia ou xerografia. O mercado global da indústria de eletrofotografia foi de quase 60 bilhões de dólares em 2009 e estima-se que em 2015 venha a ser de 90 bilhões de dólares¹⁹. A tecnologia de eletrofotografia já é dominada com razoável precisão por diversas companhias mas, por outro lado, a eletrização de partículas ainda tem seus obstáculos e o toner passou a se tornar o principal alvo de pesquisas nesta área. Somente em 2012 foram pedidos 1824 depósitos de patentes nos Estados Unidos de produtos relacionados ao toner. O toner, que é uma mistura formada basicamente por partículas de termoplásticos (copolímeros de estireno e metacrilatos ou acrilatos), com tamanho tipicamente entre 5-25 μm e de 5-10% do pigmento desejável (negro de fumo no caso de toner preto), é usado em impressoras a laser e fotocopiadoras para gerar imagens no papel²⁰. O entendimento detalhado de como essas partículas se tornam eletricamente carregadas e de como atuam as forças adesivas resultantes, torna-se cada vez mais importante¹⁰ à medida que se quer melhorar a eficiência das máquinas e diminuir custos de impressão, elevando a tecnologia de imagem a um novo patamar.

Além da crescente pesquisa em toner, há ainda diversos obstáculos tecnológicos e científicos a serem superados²¹: muitos fármacos são produzidos e manipulados na forma de pó e são facilmente eletrizados sob fluxo, podendo levar a misturas não-uniformes e dosagens desbalanceadas^{22,23}; a eletrização e deposição de poeira em painéis solares fotovoltaicos causa uma perda de eficiência de até 30%²⁴ e até mesmo no espaço, missões de exploração na Lua e em Marte podem ser seriamente prejudicadas pela presença de poeira lunar (ou marciana) eletricamente carregada que pode aderir eletrostaticamente a equipamentos, visores,

sistemas ópticos, instrumentação e trajes espaciais²⁵ ou mesmo gerar campos elétricos intensos capazes de danificar equipamentos eletrônicos²⁶; processos de fluxos granulares industriais são seriamente afetados pela triboeletrização das partículas, resultando na aglomeração e adesão de material nas paredes de leitos fluidizados ou transportes pneumáticos^{27,28}. Esses são alguns dentre vários problemas tecnológicos que envolvem a triboeletrização de materiais²⁹ e que, em grande parte dos casos, estão direta ou indiretamente ligados à eletrização de partículas, misturas granulosas ou pós.

Além de questões tecnológicas, há ainda importantes fatores de segurança relacionados ao processamento de partículas, misturas granulosas ou pós. Quando acumulada, a eletricidade estática gerada nesses sistemas pode chegar a valores tão altos a ponto de o campo elétrico ser capaz de romper dielectricamente o meio e gerar descargas eletrostáticas (ESD[‡])³⁰ podendo causar graves acidentes. Explosões são uma preocupação constante principalmente no armazenamento e transporte de farinha e carvão^{31,32} uma vez que o acúmulo de cargas juntamente com a alta razão área/volume desses sistemas aumenta sobremaneira a superfície de contato com o oxigênio necessário para ignição¹³. Muitos outros sistemas^{33, 34} são seriamente danificados ou afetados por ESD e mesmo algumas atividades cotidianas, como abastecer o carro, merecem certo cuidado.

Por outro lado, alguns fatos sobre triboeletrização estão bem estabelecidos. Hogue *et al.*³⁵ apresentaram um mecanismo para a eletrização por contato isolante-isolante que pode ser devido, pelo menos em parte, à superfície avaliada. Essa superfície pode ter regiões com mais ou menos sítios disponíveis para uma dada espécie iônica, causando um desequilíbrio de carga nessa região e dando origem a diferenças de potencial elétrico. Esse

[‡] ESD, do inglês *Electrostatic Discharge*.

trabalho mostra também que a troca de íons da superfície dos materiais e a quantidade de carga diminuem com a diminuição da pressão atmosférica³⁵.

A água presente na atmosfera também tem papel importante tanto na geração quanto na dissipação de cargas em materiais. A eletrização de isolantes sob condições atmosféricas tem uma contribuição de íons atmosféricos bem como do excesso de íons gerados pela eletrização de água adsorvida³⁶. Íons atmosféricos são transportadores de carga que migram sob ação de campos elétricos, são distribuídos em um gradiente de potencial elétrico de acordo com a equação de Poisson-Boltzmann, adsorvem em interfaces de líquidos e sólidos e descarregam eletroquimicamente em superfícies de metais e semicondutores. Por outro lado, na água em equilíbrio sob um potencial eletrostático V pode-se aplicar a definição de potencial eletroquímico³⁷:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F V \quad (1)$$

onde, μ_i é o potencial eletroquímico das espécies i , μ_i^0 o potencial químico no estado padrão, R a constante dos gases, T a temperatura, a_i é a atividade, z_i a valência, F é a constante de Faraday e V é o potencial elétrico. Pela condição de equilíbrio imposta pela equação de potencial eletroquímico, há um excesso nas concentrações dos íons H^+ ou OH^- sob potenciais eletrostáticos diferentes de zero e os excessos de íons são maiores à medida em que se aumenta a umidade relativa.

Como a atmosfera entre a superfície da Terra e a ionosfera está sujeita a grandes gradientes de potencial elétrico, deve-se esperar que a água contida em recipientes eletricamente isolados seja não-eletroneutra³⁸. Essa ideia é aparentemente contrária ao princípio de eletroneutralidade, segundo o qual toda substância pura é eletroneutra³⁹. 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. De fato, água pura coletada de diversas fontes sempre tem excesso de carga negativa⁴⁰. Além disso, água líquida pode armazenar carga elétrica por longos períodos de tempo⁴¹. Trabalho recente deste grupo de pesquisa descreveu uma técnica para criar padrões eletrostáticos na superfície de filmes finos de sílica e também os resultados foram interpretados usando um mecanismo simples baseado em sorção-dessorção de água atmosférica juntamente com uma injeção de cargas de eletrodos de ouro no filme de sílica^{42,43}. Outro trabalho, ainda deste laboratório, mostrou que o simples fato de alterar a umidade relativa do sistema muda completamente o padrão eletrostático de partículas hidrofílicas verificado através de microscopia de força Kelvin (KFM)⁴⁴.

Esta tese está dividida em capítulos distintos, mas complementares entre si. O Capítulo 2 introduz as técnicas experimentais usadas nesse trabalho. O Capítulo 3 trata da triboeletrização e da identificação dos portadores de carga em isolantes enquanto que o Capítulo 4 mostra a variação do coeficiente de atrito desses materiais quando estão triboeletrizados. Por fim, o Capítulo 5 resume outros resultados observados ao longo do trabalho de doutorado.

Capítulo 2: Técnicas Experimentais

Algumas técnicas experimentais utilizadas nesta tese de doutorado que não são muito conhecidas e/ou difundidas, são introduzidas neste capítulo.

2.1. *O Método de Kelvin*

O método de Kelvin é técnica não-invasiva que mede o potencial eletrostático de uma superfície. É extremamente sensível a alterações das camadas mais externas dos materiais, tais como as causadas por adsorção, deposição, desgaste, corrosão e deslocamento atômico. Como interações eletrostáticas ocorrem a distâncias consideráveis, a técnica também acusa a presença de excessos de carga no interior de sólidos e líquidos.

Inicialmente proposta por Lord Kelvin⁴⁵ e aperfeiçoada^{46,47} ao longo dos anos, a técnica consiste na formação de um capacitor de placas paralelas entre o eletrodo e a superfície que está sendo examinada. Atualmente, os eletrodos usados são basicamente eletrodos chamados *eletrodos vibratórios de Kelvin*, introduzidos por Zisman⁴⁶ em 1932. Existem ainda outros métodos capazes de medir carga estática e um bastante conhecido é o “*Faraday cup*” (copo de Faraday) desenvolvido pelo famoso cientista Michael Faraday por volta de 1830^{48,49}.

O eletrodo de Kelvin é a peça fundamental em microscopia de força Kelvin (KFM)⁵⁰, variante do modo não-contato do microscópio de força atômica (AFM). Esta técnica permite investigar o potencial elétrico junto a superfícies, tanto de amostras condutoras quanto de semi-condutoras ou mesmo isolantes. O método se baseia na formação de um capacitor de placas paralelas entre o eletrodo e a superfície a ser medida:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2)$$

onde C é a capacitância, Q é a carga elétrica acumulada no capacitor e V é a diferença de potencial entre as placas. A Figura 1 mostra um esquema de capacitor de placas paralelas, onde os eletrodos são uma sonda de Kelvin e a superfície a ser analisada.

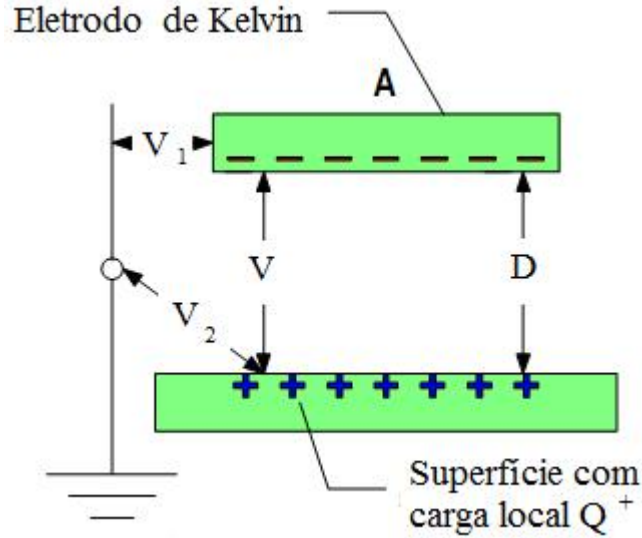


Figura 1. O método de Kelvin. Esquema de um capacitor de placas paralelas. V_1 é a diferença de potencial entre o eletrodo e o terra, V_2 é a diferença de potencial entre a superfície a ser analisada e o terra, V é a diferença de potencial entre o eletrodo e a amostra, A é a área do eletrodo e D a distância entre as duas placas⁴⁷.

A capacitância descrita na Eq. 2, depende da área das placas do capacitor, da distância entre as placas e da natureza do meio entre elas. Quando uma voltagem V é então aplicada, a quantidade de carga é diretamente proporcional a essa voltagem. Assim, a capacitância pode ser agora expressada como:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{D} \quad (3)$$

onde $\epsilon \cdot \epsilon_0$ é a permissividade elétrica do material entre os eletrodos, $\epsilon \sim 1$ para o ar, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, A é a

área do eletrodo e D é a distância entre as placas do capacitor. Substituindo 3 em 2 temos:

$$Q = V \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{D} \quad (4)$$

Qualquer mudança na distância entre os eletrodos durante um intervalo de tempo dt requer que uma certa quantidade de carga dQ seja entregue ou retirada do eletrodo uma vez que o potencial V é constante. Juntando essa informação na Eq. 2.3 chegamos à seguinte expressão:

$$\frac{dQ}{dt} = V \epsilon \epsilon_0 A \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{D(t)} \right) \quad (5)$$

onde $\frac{dQ}{dt}$ é a corrente que flui do ou para o eletrodo quando a distância D definida pela função $D(t)$ sofre variação. Para a determinação do potencial elétrico de uma superfície qualquer (V_2 da Figura 1), aplica-se um potencial ao eletrodo oscilante e monitora-se a corrente elétrica AC resultante. Quando a corrente for igual a zero, V é também zero, e $V_1 = V_2$. Nesta situação o potencial da amostra tem o mesmo valor em módulo do potencial aplicado ao eletrodo de Kelvin.

As alterações de distância e aplicação do potencial ao eletrodo feitas inicialmente por Lord Kelvin eram manuais o que conferia à medida precisão limitada e exigia um tempo longo para sua realização. Zisman, destacado pesquisador do Naval Research Lab nos Estados Unidos, introduziu o eletrodo de Kelvin vibratório⁴⁶. Este tipo de eletrodo vibra na direção perpendicular à superfície a ser analisada produzindo uma corrente alternada no eletrodo, que depende da sua amplitude e frequência de vibração.

2.2. *Microscopia de Força Lateral (LFM)*

Inventado em 1986, o microscópio de força atômica (AFM)⁵¹ logo se transformou em uma importante ferramenta, capaz de estudar propriedades mecânicas e topográficas de materiais em escala nanométrica devido à sua alta resolução, vertical e lateral. A resolução do AFM é principalmente função da precisão do detector de fotodiodo e faz este tipo de microscópio ser capaz de ter limite de resolução de alguns angstroms. De fato, trabalho desenvolvido por Mate et al.⁵² determinou as forças de atrito atuando entre uma ponteira de tungstênio e um único átomo da superfície de uma folha de grafite, capaz de detectar a periodicidade dos átomos na superfície do policristal, sendo o primeiro trabalho a medir as forças de atrito em escala atômica. A partir daí, uma enorme atenção começou a ser focada no uso do AFM como técnica para determinar propriedades de atrito em escala nanométrica⁵³ e que culminou em um dos mais usados modos de operação do AFM, o modo de Força Lateral.

A Microscopia de Força Lateral (LFM)[§], opera nos mesmos princípios do AFM, mas ao invés de medir a deflexão horizontal do sinal do fotodetector, mede sua deflexão lateral. Ao medir a deflexão lateral, o sinal do fotodetector pode ser convertido/calibrado em unidades de força. A constante de torção do cantilever poderia, em princípio, ser calculada através de sua geometria e de suas propriedades mecânicas. Todavia, se o cantilever é feito de materiais cristalinos como silício, a anisotropia do material torna impraticável obter a constante de torção através do cálculo do módulo de Young e do coeficiente de Poisson usando simples equações geométricas⁵⁴. Mate fez uma tentativa de calibração ao admitir que a força de atrito deveria

[§] Do inglês, *Lateral Force Microscopy*

ser diretamente proporcional à força normal entre o cantilever e a amostra mas que, em ultima análise, é incompleta e pode gerar erros maiores que 100%⁵⁵. Por outro lado, o trabalho de Mate deu origem a uma das ferramentas mais importantes para estudar as forças de atrito em nível nanométrico.

2.2.1. Calibração do LFM: O Método da Cunha

A calibração das forças laterais em LFM é considerada uma das etapas mais difíceis das microscopias de sondas⁵⁴. Pesquisadores importantes propuseram ao longo dos anos diferentes métodos de calibração para LFM, mas o método que obteve maior destaque científico foi o *método da cunha*^{**}. Primeiramente proposto por Ogletree, Carpick e Salmeron⁵⁶ e mais tarde revisitado por Varenberg, Etsion e Halperin⁵⁷, o método da cunha é bastante apropriado para ponteiros finos⁵⁸ e basicamente consiste em varrer uma amostra composta de uma superfície com ângulos bem definidos sob diferentes condições de forças normais. De fato, há muitos outros^{54,59,60} destacados métodos de calibração, entretanto, o método da cunha é experimentalmente amigável, amplamente aceito método de calibração sendo muito citado⁵³ e por isso foi utilizado nesta tese de doutorado.

A ideia básica do método de cunha é realizar repetidas varreduras sobre uma amostra com inclinações bem definidas e sob diferentes forças normais. O sinal de deflexão lateral é extremamente sensível a diferenças de altura e a geometria da amostra contribui para a força lateral total, resultando na calibração direta das forças laterais como função da força normal⁵⁶.

^{**} Do inglês, *The Wedge Method*.

A calibração do LFM pelo método de cunha começa com um dos passos experimentais mais básicos em AFM, a determinação de *curvas de força distância* ($f-d$). Este passo é requerido para converter a deflecção normal do fotodetector em força normal F_N . O fator de calibração é facilmente obtido ao registrar o sinal de saída do fotodetector V_N (Volts) como função da distância de aproximação d (metros) entre o cantilever e um substrato incompressível. A sensibilidade da deflecção normal do fotodetector S (V/m) é então definida como o coeficiente angular da curva de $f-d$ após a ponteira tocar a superfície da amostra⁵⁴ (Figura 2) Dessa forma, a força normal atuante entre a ponteira e a amostra pode ser calculada como:

$$F_N = \frac{k V_N}{S} \quad (6)$$

onde k (N/m) é a constante de mola do cantilever, determinada pelo método de Sader⁶¹.

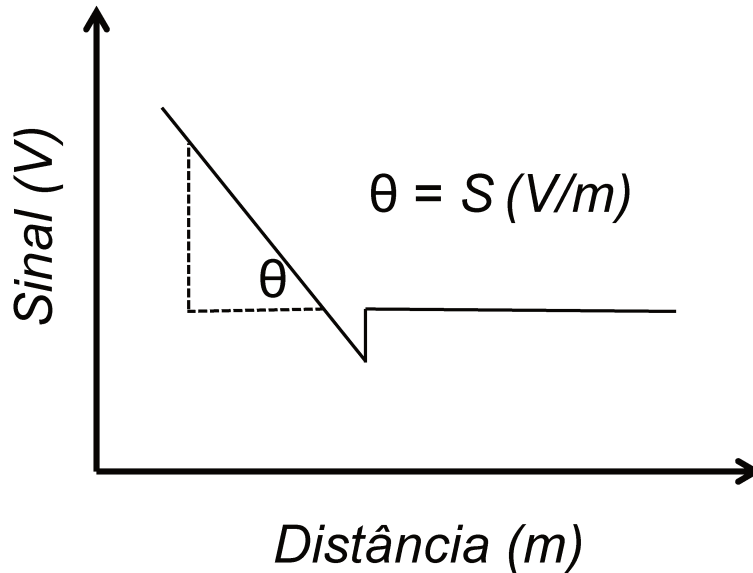


Figura 2. Exemplo de curva de força distância para uma amostra incompressível. A deflecção normal é plotada como função do deslocamento do cantilever sobre a amostra. O coeficiente angular mostrado como θ é a sensibilidade normal do fotodetector.

Com a sensibilidade do fotodetector determinada, o próximo passo é varrer a superfície de uma amostra com planos inclinados. No trabalho original⁵⁶, a superfície teste era um substrato de titanato de estrôncio SrTiO_3 (305) que ao ser recozido em oxigênio⁶² resulta em planos cristalográficos (101) e (103) com ângulos de $+14,0^\circ$ e $-12,5^\circ$, respectivamente. Todavia, qualquer amostra que tenha paredes com ângulos bem definidos pode ser utilizada⁵⁶. Atualmente existem diversas amostras padrão com ângulos bem definidos, TGX (Mikromasch) ou 2D200 XY – Standard (Nanosensors) são duas amostras com ângulos de $+54,7^\circ$ e $-54,7^\circ$ com relação à normal, formados pelos planos cristalográficos de silício (111). É possível ainda fabricar em laboratório⁵⁸ estruturas bem definidas usando técnicas de recorte de superfície como o *feixe de íon focalizado (FIB)*. Paredes com ângulos de $54,7^\circ$ são apropriadas para calibrar ponteiros muito finas, entretanto seus vértices são mais finos que muitos tipos de ponteiros, principalmente as coloidais mas ao usar o FIB, é possível produzir artificialmente paredes com ângulos de 20° , 25° , 30° e 35° relativos à superfície⁵⁸.

Quando a ponteira percorre uma superfície angulada, a geometria da amostra também contribui para a força lateral. A Figura 3 ilustra o *loop* de atrito para a varredura de uma superfície hipotética. A metade do comprimento do *loop* de atrito W deve ser levemente diferente nos três casos, enquanto que o deslocamento do loop de atrito Δ é substancialmente diferente e é um indicativo da inclinação total em cada superfície. Além disso, $W(V)$ e $\Delta(V)$ são funções lineares da força normal F_N e experimentalmente, os coeficientes angulares $W'=dW/dL$ e $\Delta'=d\Delta/dL$ extraídos dos loops de atrito sob diferentes forças normais são usados no cálculo do fator de calibração como segue:

$$\alpha\Delta' = \frac{(1+\mu^2)\sin\theta \cos\theta}{\cos^2\theta - \mu^2\sin^2\theta} \quad (7)$$

$$\alpha W' = \frac{\mu}{\cos^2\theta - \mu^2\sin^2\theta} \quad (8)$$

$$\mu + \frac{1}{\mu} = \frac{2\Delta'}{W'\sin 2\theta} \quad (9)$$

no qual α é o coeficiente de calibração, μ é o coeficiente de atrito e θ o ângulo de inclinação da parede da amostra padrão^{††}. Com os coeficientes angulares $W'(V/N)$ e $\Delta'(V/N)$ extraídos, o coeficiente de atrito é calculado pela Equação 8, que é uma função quadrática cuja solução real⁵⁷ deve ser positiva e menor que $1/\tan \theta$. Ao substituir μ , W' e Δ' nas Equações 7 ou 8, temos então o coeficiente de calibração α (N/V) da ponteira de AFM no modo de força lateral.

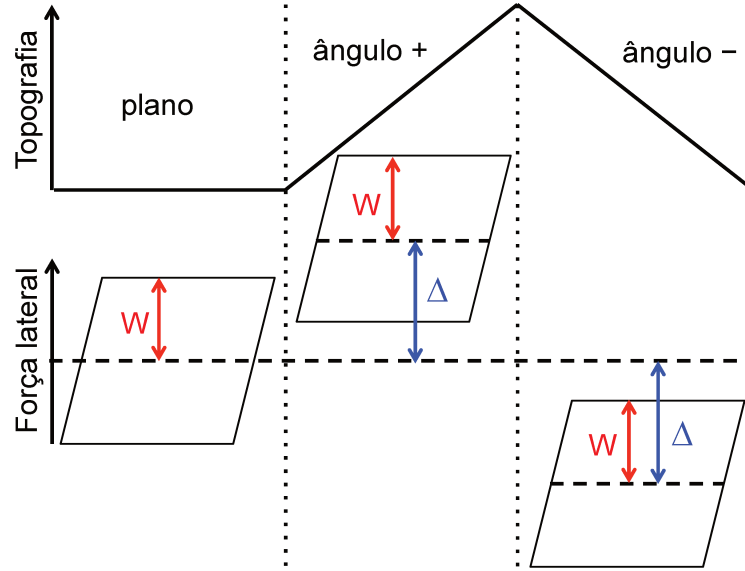


Figura 3. Ilustração dos loops de atrito (traço e retraço) sobre uma superfície angulada. O sinal de força lateral é fortemente dependente da inclinação da superfície. Em cada *loop*, W não sofre variação ao percorrer a superfície enquanto que o deslocamento do *loop* de atrito Δ é largamente afetado⁵⁶.

^{††} A dedução das equações do método de cunha pode ser encontrada detalhadamente nos trabalhos de Ogletree et al.⁵⁶ e Varenberg et al.⁵⁷.

Capítulo 3: Triboeletrização de Dielétricos

3.1. Introdução

Como em grande parte dos casos científicos, o esforço em uma determinada área está ligado a aspectos políticos e/ou econômicos do assunto. Assim, investigações mecanoquímicas de compostos macromoleculares tiveram início em meados de 1920, época em que o desenvolvimento dos polímeros modernos começava a ganhar destaque econômico e científico. Neste caso, notou-se que o processamento mecânico de polímeros causava grande alteração nas suas propriedades físicas e químicas⁶³.

No caso de polímeros, mecanoquímica geralmente refere-se à química que ocorre entre a macromolécula e/ou ambiente sob um estresse mecânico. Isto inclui reações específicas que ocorrem apenas sob condições de atrito além de reações que ocorrem de forma independente sob as temperaturas e pressões provenientes do contato mecânico⁶⁴. Quando duas superfícies são atritadas, complexos processos mecânicos e químicos ocorrem na interface⁶⁵. Interações de van der Waals desenvolvem-se nas partes mais externas da superfície, mas não uniformemente, devido à rugosidade dos materiais ser quase sempre elevada a nível microscópico. Devido a essa rugosidade, há um cisalhamento da superfície em alguns pontos de contato (comumente chamados de *junções de contato*), causando quebra de cadeias e aumento de temperatura criando *pontos-quentes*, onde o polímero é plastificado ou fundido.

A natureza extremamente complexa dos fenômenos físico-químicos durante as transformações mecanoquímicas (ou triboquímicas) são explicadas, até certo ponto, através do modelo de *triboplasma*^{63,66}. Segundo

este modelo, a energia gerada em um campo variável de forças (sob a ação de ondas de choque ou atrito) determina não só forte sobreaquecimento local, mas também traz o polímero em um novo estado, composto por íons, radicais livres e elétrons, ou seja, o estado de plasma. Sob a ação das ondas de choque, especialmente desenvolvidas no caso de extrusão, algumas microexplosões devem ocorrer, que contribuem para a instalação do estado de plasma⁶⁷, exemplificado na Figura 4. Todos esses fatores (radicais livres, elétrons, íons, radiações UV-VIS e IR) alteram fortemente as propriedades físico-químicas dos polímeros além de provocar diversos tipos de reações químicas de degradação. Além disso, o estado de plasma gerado em superfícies sob regimes deslizantes, produz dois outros importantes fenômenos, a *triboemissão* e a *triboeletrização*.

A triboemissão, é definida como a emissão de elétrons, íons, fótons, radiação UV-VIS, radiação IR e emissão acústica sob condições atrito⁶⁸. As radiações podem ser emitidas nos mais variados comprimentos de onda, estendendo-se por quase todo o espectro eletromagnético⁶⁸. Em estudos recentes^{69, 70}, utilizando um aparato experimental bastante simples, triboemissões foram detectadas no desenrolar de uma fita adesiva comercial. À medida que a fita é desenrolada, regiões segregadas de carga positiva e negativa são formadas na superfícies. O campo elétrico gerado microscopicamente movimenta os elétrons do lado negativo para o lado positivo. Ao longo do caminho, os elétrons colidem com as moléculas de gás, que então produzem luminescência. Por outro lado, sob vácuo, os elétrons têm caminho livre para viajar de uma superfície para outra devido à diferença de potencial ser suficiente grande entre as superfícies. A partir daí, ocorre emissão de radiação Bremsstrahlung, no qual a deflecção ou desaceleração dos elétrons de alta energia é seguida pela emissão de raios X.

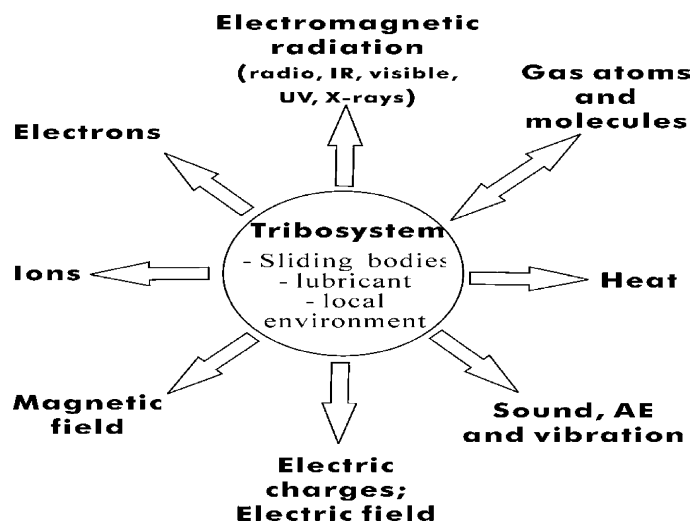


Figura 4. Triboplasma gerado em superfícies sob regimes deslizantes (adaptado da referência 67).

Por outro lado, triboeletrização ocorre quando há formação de cargas elétricas no atrito entre superfícies. Entretanto, mesmo tendo recebido a atenção de importantes cientistas ao longo dos últimos 200 anos⁷¹, há uma persistente controvérsia¹ a respeito das espécies responsáveis por conferir carga elétrica no atrito de polímero-polímero ou polímero-metal^{72,73,74}. Evidências em favor de elétrons ou íons como os portadores de carga têm sido apresentadas por diferentes grupos de pesquisa em um debate que foi intensificado durante a última década^{75, 76}. Em trabalhos recentes, Whitesides¹¹ mostrou que a carga adquirida por vidro (normal e silanizado, com silanos contendo sais de amônio quaternário e silanos sulfonados) em contato com uma esfera metálica pode ser explicada pela transferência de íons, uma vez que o vidro adquiriu carga oposta à do contra-íon móvel de sua superfície. Por outro lado, Bard¹² identificou a carga em politetrafluoretileno (PTFE) atritado com acrílico (PMMA) como sendo

devida a elétrons, uma vez que ao colocar a amostra de PTFE eletrizado em meio ácido de HCl esta aumentou o pH da solução de 4 para 6,2 e também provocou a formação de hidrogênio, o que só seria possível na presença de elétrons. Em resumo, não existe consenso para um modelo geral capaz de explicar os fenômenos elétricos de isolantes, identificar os portadores de cargas nestes materiais e controlar propriedades eletrostáticas de dielétricos^{10,13}.

De acordo com muitos autores, o resultado da eletrização por contato pode ser previsto utilizando as séries triboelétricas que resumem a informação experimental do sinal positivo ou negativo encontrado em um sólido após o contato com outro sólido. Entretanto, não existe qualquer base teórica aceita para a série triboelétrica e dados quantitativos são escassos. De fato, até mesmo a posição dos materiais tem sido reexaminada de tempos em tempos⁷⁷.

Uma recente publicação⁷⁸ desafia o conceito das séries triboelétricas, baseado em experimentos feitos pelo contato de duas superfícies de composição química idêntica, medindo a carga elétrica resultante e observando mosaicos de potencial elétrico sobre essas superfícies por meio de microscopia de força Kelvin (KFM). Terris *et al.*⁷⁹ e Knorr⁸⁰ já haviam descrito resultados de KFM semelhantes, mostrando que superfícies arranhadas têm uma distribuição de potencial bipolar ou multipolar na região de contato. Por outro lado, triboeletrização pode ser suficientemente bem definida para permitir o autoordenamento de partículas macroscópicas⁸¹.

Trabalho feito por este grupo de pesquisa ao longo dos últimos quatorze anos^{42,43,44,82,83,84,85,86,87,88,89}, mostraram que todo material que foi examinado por diferentes técnicas de varreduras elétricas de superfície (microscópicas ou macroscópicas) apresentam uma complexa e inesperada

distribuição de potencial eletrostático, até mesmo os materiais cuidadosamente lavados ou com superfícies sem arranhões. Em alguns casos, padrões de potencial puderam ser explicados utilizando dados microquímicos obtidos por microscopia eletrônica de transmissão analítica (ESI-TEM) juntamente com microscopia Kelvin: excesso de cátions (ou ânions) cria domínio com excesso de carga positiva (ou negativa)⁸⁴. Entretanto, em muitos outros casos as espécies responsáveis pelo excesso de carga elétrica não puderam ainda ser identificadas pela combinação destas técnicas, seja devido à natureza das espécies iônicas ou à baixa concentração. Foram posteriormente obtidas evidências diretas da participação de íons derivados da água - $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ - que ajudaram a entender os processos de eletrização e dissipação de carga em muitos experimentos⁸⁸. Este resultado foi ainda reforçado pela preparação de volumes de água com excesso de carga elétrica, tanto positiva quanto negativa⁸⁹.

A dimensão fractal de linhas ou áreas em mapas de potencial eletrostático são frequentemente maiores que em mapas de topografia de áreas correspondentes, mostrando que a mobilidade das cargas é geralmente menor que a mobilidade de moléculas da superfície ou segmentos de cadeias macromoleculares, especialmente em polímeros orgânicos. Por outro lado, a simetria de escala é uma propriedade universal de objetos fractais e isso implica que o potencial e os padrões de carga devem ser encontrados em qualquer escala. De fato, uma demonstração da formação de padrões de potencial macroscópicos em polietileno (PE) foi obtida durante o trabalho de mestrado deste doutorando e recentemente publicada⁸⁸.

3.2. *Objetivos*

O objetivo deste capítulo é investigar os padrões de cargas eletrostáticas gerados ao atritar pares de polímeros isolantes e identificar os portadores de carga nesses sistemas.

3.3. *Experimental*

Polímeros. Placas e filmes vendidos comercialmente para uso geral de politetrafluoretileno (PTFE), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e espuma ou filme de polietileno (PE) foram imersos por 2 horas em etanol (P.A.) antes dos experimentos de triboeletrização. Resultados preliminares mostraram que a imersão em etanol elimina drasticamente cargas estáticas.

Triboeletrização. Foram usados dois procedimentos de triboeletrização, exemplificados na Figura 5: (a) Peças de PTFE (60mm x 60mm x 1mm), PMMA (60mm x 60mm x 5mm) ou PE (60mm x 60mm x 0.1mm) foram posicionadas em um suporte de alumínio sobre uma balança e então atritados com um disco de um outro polímero ($\phi = 25$ mm) fixado no mandril de uma microfuradeira, com velocidade de rotação de 5000 RPM durante 3 segundos. A pressão exercida pelo disco foi ajustada para $1,5 \pm 0.25$ kPa medindo a força exercida na balança; (b) um conjunto contendo um dos polímeros (60mm x 60mm) sobre uma superfície de alumínio foi colocado sobre um agitador planetário. 4 g de esferas de vidro ($\phi = 1$ mm) ou pellets de PTFE (5mm x 5mm x 1 mm) foram espalhados sobre a superfície do polímero e agitados por 60 minutos, a uma frequência de 5 Hz e amplitude de 10 cm.

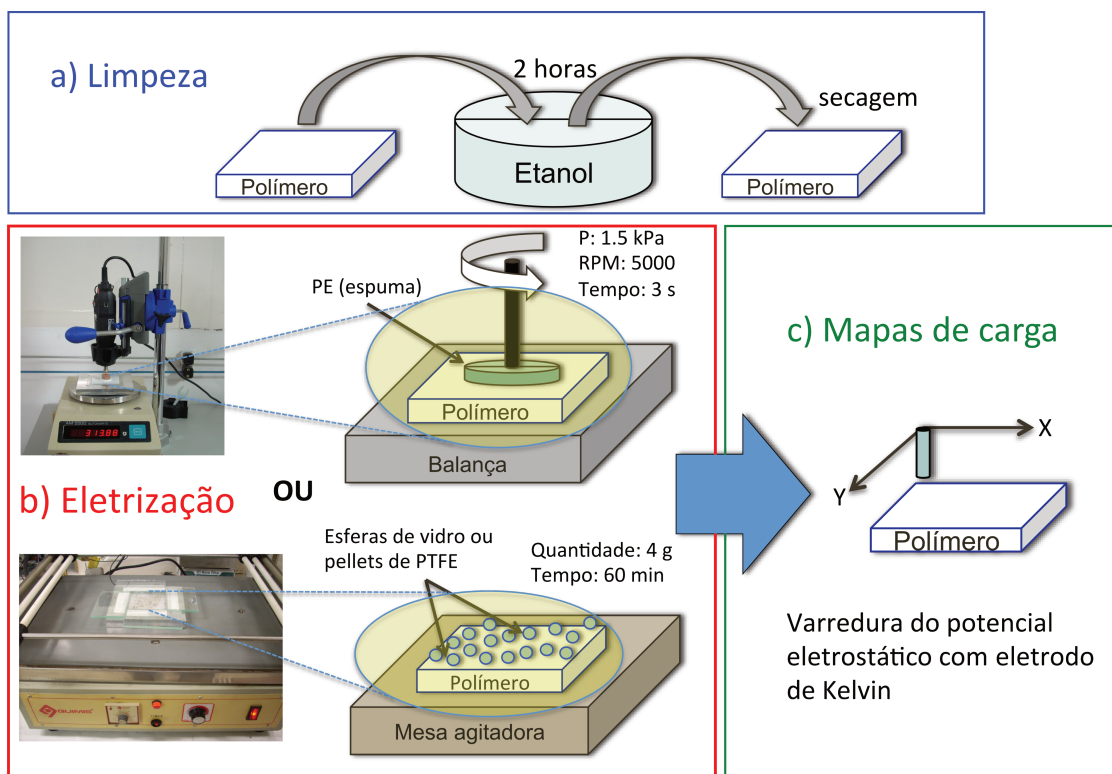


Figura 5. Procedimento experimental utilizado nos experimentos de triboeletrização. (a) Limpeza e secagem das peças de polímero, (b) procedimentos de triboeletrização seguidos pelo (c) mapeamento do potencial eletrostático utilizando um eletrodo de Kelvin acoplado a um braço mecânico.

Medidas elétricas. O sistema para a determinação do potencial eletrostático está mostrado na Figura 6 e consiste de um eletrodo de Kelvin (modelo 347, Trek Inc.) com limite de detecção de ± 3300 Volts e resolução espacial de 25 mm^2 , 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). Temperatura e umidade relativa (UR) dentro do sistema de medidas foram continuamente monitoradas usando-se um termo-higrômetro (modelo MTH-1380 marca Minipa) conectado a um microcomputador. A atmosfera no sistema foi estabelecida usando uma corrente de nitrogênio gasoso (White Martins), no qual parte do fluxo de nitrogênio foi borbulhado em água deionizada para variar a UR. A

temperatura foi mantida constante a 22 ± 1 °C usando o sistema de ar condicionado da sala. As varreduras de potencial eletrostático foram feitas imediatamente após as amostras serem submetidas à abrasão. Após as medidas de potencial, os polímeros são colocados dentro de um copo de Faraday para medidas de carga utilizando um eletrômetro (Modelo 6514, Keithley Instruments).

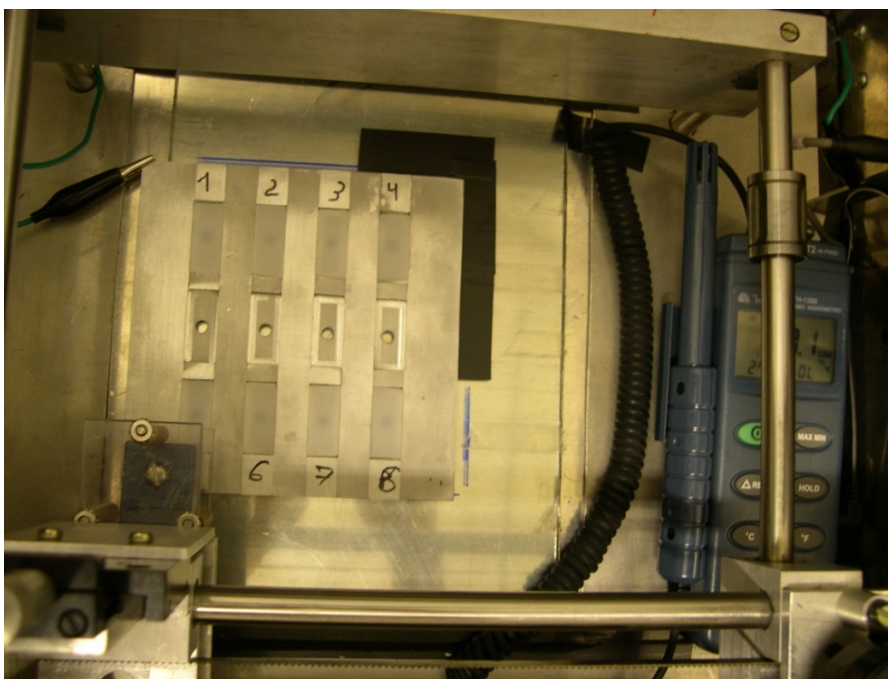


Figura 6. Arranjo experimental utilizado para as medidas de potencial eletrostático da superfície de isolantes. No interior da caixa é possível observar o eletrodo de Kelvin acoplado ao braço mecânico e o termo-higrômetro utilizado para o controle de temperatura e umidade.

Identificação das cargas positivas e negativas. As superfícies de PTFE triboeletrizadas foram analisadas usando basicamente cinco técnicas diferentes: microrefletância de infravermelho (ATR/IR), espectroscopia Raman confocal, ângulo de contato, pirólise e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS). Domínios elétricos macroscópicos, positivos ou

negativos, foram previamente identificados usando o sistema de varredura de potencial elétrico, assim as regiões podem ser discriminadas de acordo com o sinal das cargas e analisadas separadamente. Espectros de ATR/IR de uma área de $50 \mu\text{m}^2$ foram adquiridos com um instrumento Smiths IlluminatIR II acoplado a um microscópio Olympus BX51, usando uma janela de ZnSe, 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} enquanto que espectros Raman foram coletados usando um equipamento Horiba T6400 com um laser de $\lambda = 514$ operando a 3,65 mW. Um instrumento Kruss Easydrop DSA20 foi utilizado para medir o ângulo de contato com água deionizada (gota de $5 \mu\text{L}$) e os experimentos de pirólise foram feitos em superfícies de PTFE triboeletrizadas ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) com um disco de PE ($\phi = 10 \text{ mm}$) a 320°C . Espectros de EELS e imagens de microscopia eletrônica de energia filtrada (EFTEM) foram obtidos pela Dra. Kelly Roberta Francisco a partir de extratos de domínios triboeletrizados usando um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM-902. Imagens elementares foram obtidas usando o método de três janelas e a fenda de energia selecionada a 303 eV para carbono, 544 eV para oxigênio e 694 eV para flúor. As imagens foram adquiridas usando uma camera Slow Scan CCD (Proscan) e processadas no iTEM Universal TEM Imaging Platform.

Métodos de Simulação. A estimativa da densidade de carga nas amostras triboeletrizadas segue o procedimento descrito em trabalhos deste grupo de pesquisa^{36,42}. Cada pixel do mapa de potencial tem 5 mm^2 e esta área é subdividida em uma matriz virtual de 500×500 pixels, no qual cargas virtuais são inseridas. O potencial eletrostático (V_T) medido 2 mm acima do plano da matriz é gerado por todas as cargas (q_i) dividido pela distância r de cada carga ao ponto de medida e pode ser calculado usando um código

escrito por Renato Galembeck em C++ para a equação do princípio de superposição, definido como segue:

$$V_T = \sum_{i=1}^n V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{r_i} \quad (10)$$

O número do excesso de cargas por pixel é ajustado por tentativa e erro, até que os potenciais calculados e medidos sejam correspondentes, dentro do erro experimental.

As energias livres padrão para a formação de ânions ou cátions provenientes dos radicais livres de hidrocarbonetos e de fluorocarbonetos foram calculadas pelo Professor Sérgio E. Galembeck usando o modelo computacional (U)B3LYP/6-31+G(d,p). As geometrias foram totalmente otimizadas e as frequências de vibração calculadas. Os cálculos foram feitos usando o software Gaussian09⁹⁰.

3.4. Resultados e Discussão

Todos os experimentos de triboeletrização realizados durante esta tese revelam uma distribuição de cargas não-uniforme na superfície dos polímeros, formando potenciais macroscópicos e padrões de cargas específicos ou mosaicos de carga elétrica. A Figura 7 mostra padrões de potencial elétrico em superfícies de PTFE, PMMA e PE que foram previamente triboeletrizadas.

O potencial eletrostático de PTFE em muitos píxeis excede ± 3 kV, mostrando que a superfície de PTFE é recoberta tanto com cargas positivas quanto com cargas negativas e que estão arranjadas dentro de domínios macroscópicos da ordem de centímetros, o que é bastante contra-intuitivo e inesperado dentro do quadro conceitual expressado pelas séries triboelétricas. A concentração de cargas necessária para produzir potenciais de 3 kV a 2 mm de distância em um pixel de 5 mm^2 é de $254 \text{ cargas}/\mu\text{m}^2$. Isto significa que a média da distância entre as cargas é da ordem de 60 nm. Assumindo que a área ocupada por cada espécie carregada seja de 0,1 a 1 nm^2 , a fração da superfície ocupada pelas cargas é menor que 0,03% e a concentração de cargas na camada superficial é por volta de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Esta baixa concentração, tem duas consequências importantes: primeiro, que a detecção das cargas por técnicas analíticas deve ser extremamente difícil (vale lembrar que a identidade dos portadores de carga é alvo de intenso debate na literatura) e segundo que, seguindo argumentos da teoria clássica de soluções eletrolíticas de Debye-Hückel, as interações repulsivas são muito pequenas nesta concentração, o que permite que os padrões elétricos sejam bastante estáveis.

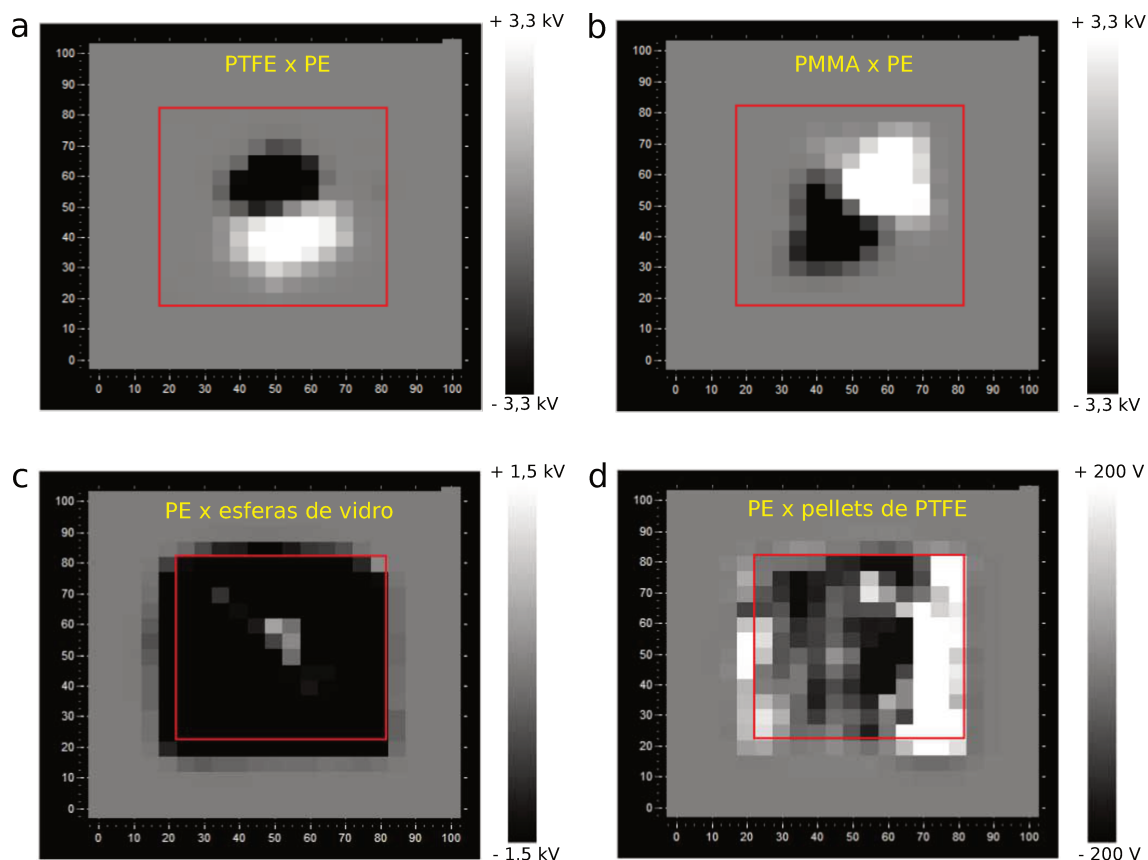


Figura 7. Padrões de potencial elétrico macroscópicos obtidos usando duas técnicas de triboeletrização. (a) PTFE e (b) PMMA atritados com um disco de espuma de PE (rotação em sentido horário). Filme de PE atritado com (c) esferas de vidro e (d) pellets de PTFE em uma mesa com movimento biaxial. Os traços em vermelho delimitam a área dos polímeros enquanto e os eixos x,y estão em milímetros.

Os mapas de potencial da Figura 7 mostram também filmes de PE triboeletrizados com esferas de vidro ou pellets de PTFE, depositados sobre as amostras e atritados pelo deslocamento causado por uma mesa com movimento orbital. Novamente, um padrão de cargas não-uniforme é observado: domínios positivos predominam sobre a superfície de PE atritada com PTFE que, por outro lado, são escassos em PE sob contato com esferas de vidro no qual regiões de carga negativa recobrem majoritariamente a superfície. Experimentos deste tipo foram repetidos dezenas de vezes e um conjunto de mapas obtidos ao friccionar PTFE com espuma de PE ou PE

com PTFE está na Figura 8. Os mapas em si não são reproduzidos em detalhe, mas os padrões obtidos são muito reprodutíveis: os mapas de potencial de PTFE triboeletrizado sempre mostram duas grandes áreas adjacentes, uma positiva e outra negativa. A área total eletrizada é maior que a área do disco de PE: o diâmetro desta última é de 1,5 cm enquanto que as áreas eletrizadas estão inseridas dentro de domínios retangulares com 3 cm de lado. Isto mostra que as cargas produzidas pelo atrito se espalham rapidamente a áreas adjacentes àquelas onde existiu ação mecânica. Algumas outras áreas menores com excessos de cargas são eventualmente observadas, mas o padrão mais frequentemente encontrado é um dipolo formado pela cargas espalhadas. Por outro lado, mapas de PE também mostram domínios positivos/negativos ou somente domínios positivos. No entanto, os potenciais registrados nos mapas de PE são mais baixos que em PTFE, mostrando que ambas as cargas, positivas e negativas, são preferencialmente depositadas no PTFE.

A carga líquida em cada amostra pode ser calculada ao somar as contribuições de cada pixel do respectivos mapas de potencial usando o princípio de superposição descrito nos métodos de simulação da seção 3.3 ou ainda determinada diretamente usando um copo de Faraday. Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que os dois métodos concordam dentro de 10% ou melhor, o que é muito satisfatório considerando a completa independência dos dois procedimentos, a baixa resolução espacial das medidas de potencial elétrico e a geometria fractal de distribuição de cargas. Além disso, isto mostra que mapas de potencial eletrostático são capazes de levar em conta todas as cargas incorporadas na amostra, até mesmo aquelas que penetram para dentro da superfície testada.

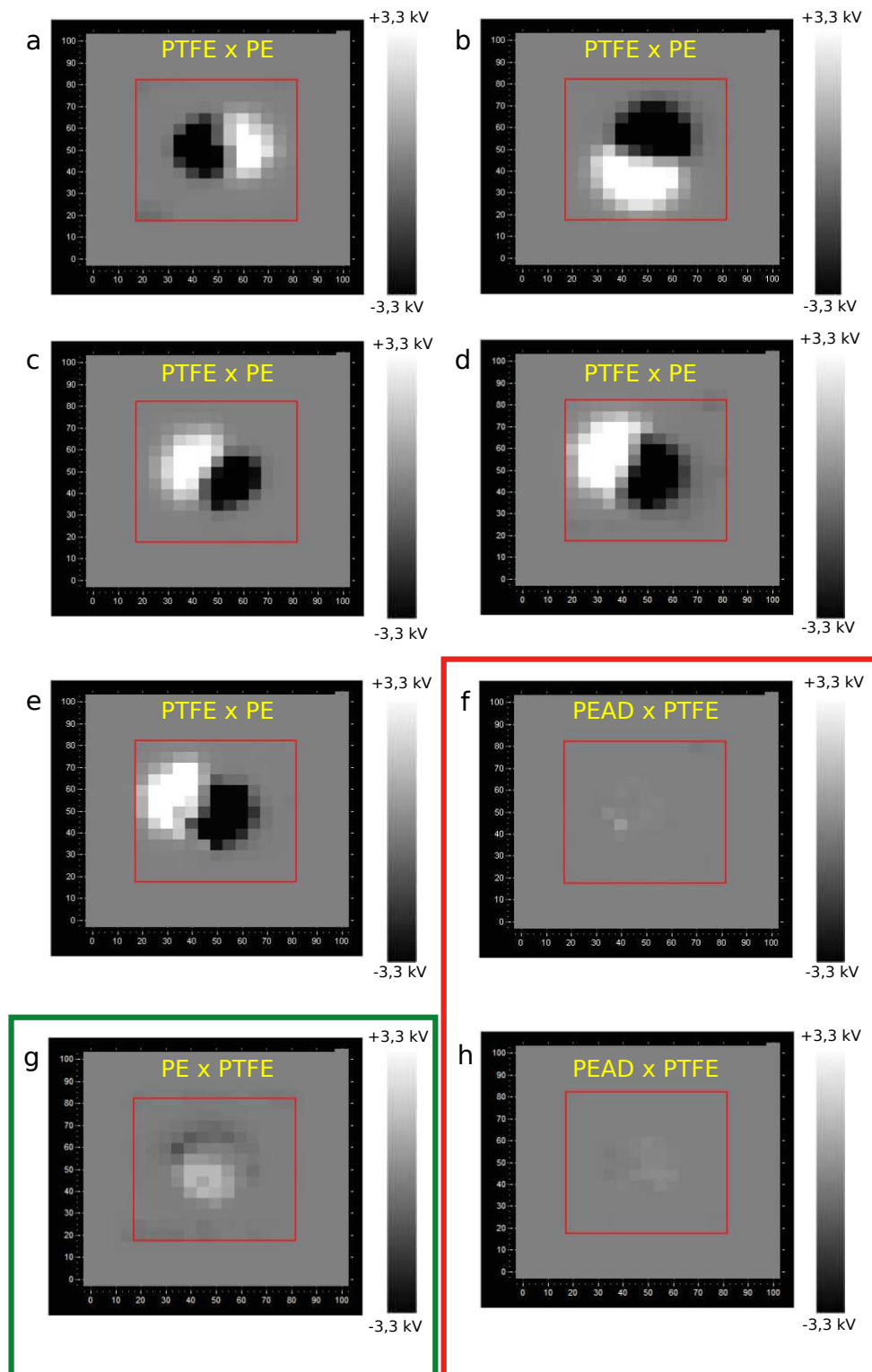


Figura 8. Potencial elétrico em amostras de PTFE e PE/PEAD. (a-e) PTFE triboeletrizado com PE exibe dipolos macroscópicos de carga muito reproduzíveis. (f-h) PEAD e (g) espuma de PE atritados com PTFE mostram domínios de carga positivos e negativos ou apenas domínios positivos com potenciais bem menores que PTFE.

Tabela 1. Carga líquida determinada em um copo de Faraday ou somando as contribuições de todos os pixels dos mapas de potencial da **Figura 7** aplicando o princípio de superposição.

Materiais	Carga no copo de Faraday/ Coulomb	Carga calculada pelo princípio de superposição/ Coulomb
PTFE x PE (espuma)	$5,51 \cdot 10^{-9}$	$6,01 \cdot 10^{-9}$
PMMA x PE (espuma)	$6,78 \cdot 10^{-9}$	$6,61 \cdot 10^{-9}$
PE (filme) x esferas de vidro	$-3,25 \cdot 10^{-8}$	$-3,07 \cdot 10^{-8}$

Mapas de potencial eletrostático de uma mesma amostra registrados em sequência permitem explorar a estabilidade dos padrões de carga gerados pelo atrito. Resultado típico pode ser visto na Figura 9, mostrando que os potenciais são bastante estáveis. Pixels localizados na interface que separa as cargas positivas e negativas não exibem variações pronunciadas, diferentemente dos pontos localizados nas bordas que sofrem variações da ordem de 250 V. Apenas um dos pixels plotados mostra uma tendência de diminuição do potencial eletrostático dentro do tempo de medida, e isto pode ser atribuído à não-uniformidade das espécies portadoras de carga, isto quer dizer que, algumas destas espécies podem dissipar carga elétrica trocando-a com a atmosfera ou para áreas adjacentes mais do que outras. A medida do decaimento do potencial pode ainda ser devida à penetração das cargas na amostra, o que levaria o eletrodo de Kelvin a registrar uma menor leitura. Considerando os dados da Figura 9, a penetração de cargas no PTFE pode ser negligenciada para esta escala de tempo mas pode ser mais rápida em um ou outro ponto da amostra, devido a presença de poros ou mesmo imperfeições, que são aumentadas na região da triboeletrização devido à abrasão do PE sobre o PTFE (Figura 10).

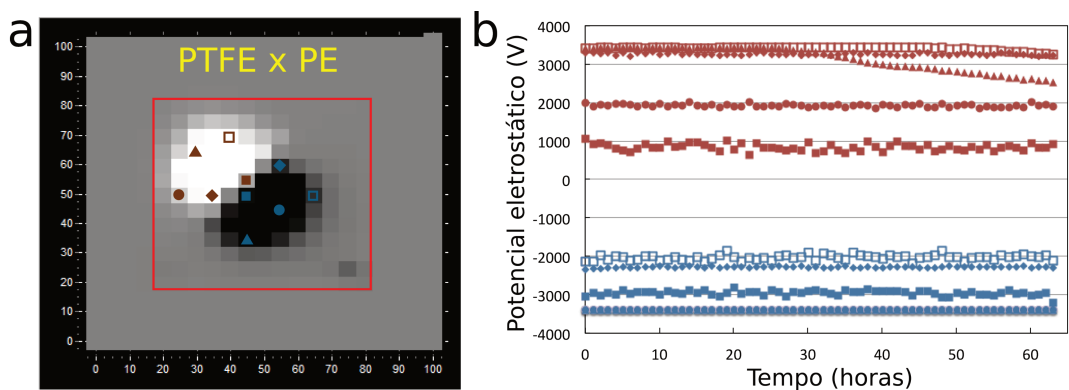


Figura 9. Variação do potencial eletrostático em PTFE triboeletrizado. (a) Mapa de potencial em PTFE triboeletrizado com espuma de PE e (b) potencial eletrostático de pixels selecionados medidos durante 63 horas sob 60% de UR e 25°C. O potencial eletrostático negativo é estável em todos pixels enquanto que o potencial de alguns pixels com potencial positivo decaem com o tempo.

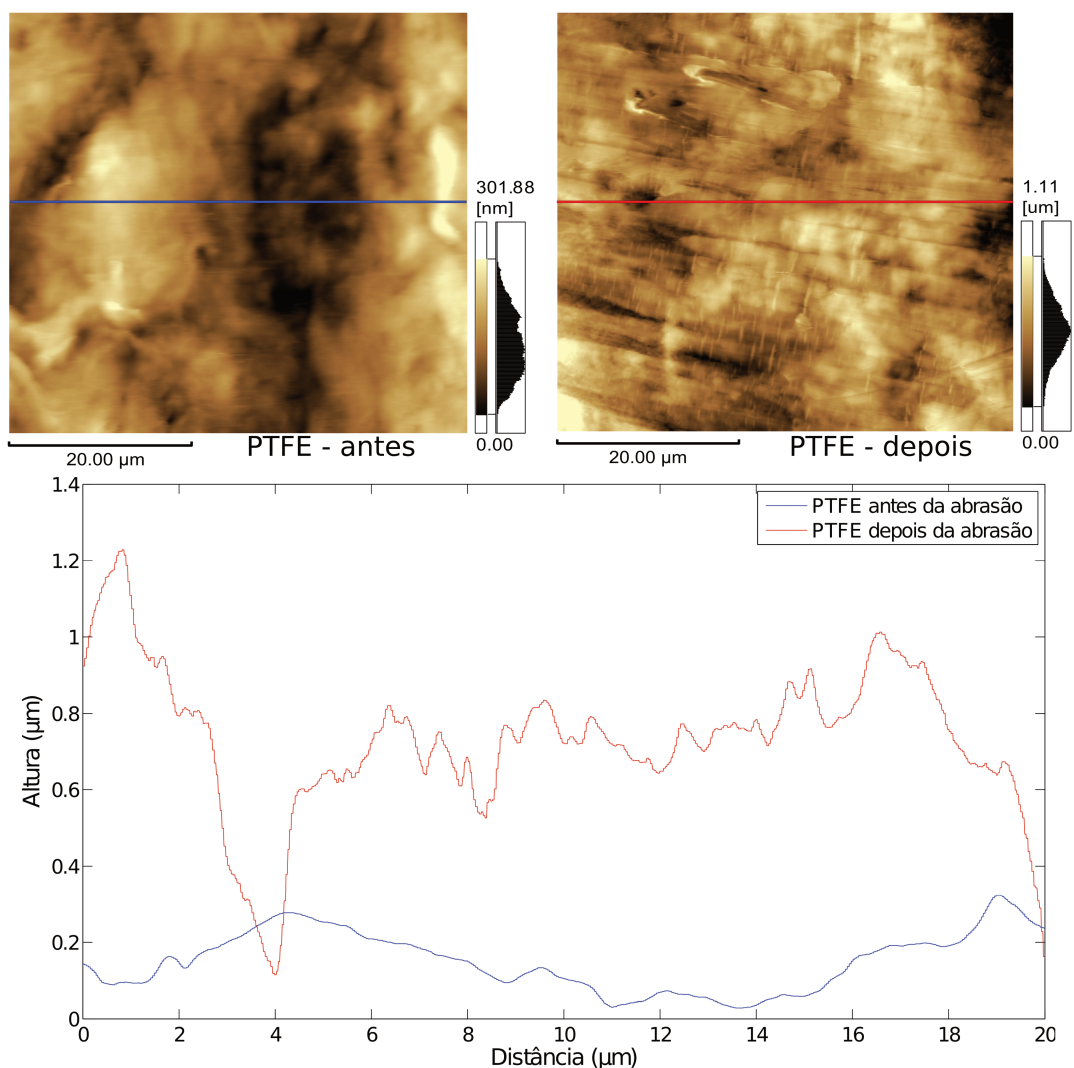


Figura 10. Microscopia de força atômica de PTFE antes e depois da abrasão.

A Figura 11 mostra o decaimento do potencial elétrico de PTFE triboeletrizado sob 70% de umidade relativa. Novamente, há a formação de uma distribuição de potencial multipolar com padrões elétricos que se estendem por muitos milímetros em domínios segregados de carga elétrica negativa e positiva e o decaimento do potencial é mais pronunciado nas bordas de PTFE do que na interface dos domínios. Isto é atribuído a estabilização mútua dos domínios elétricos devido ao intenso campo elétrico formado na interface, reconfirmando que a dissipação de cargas não é governada por difusão das espécies carregadas pela superfície. Por outro lado, o aumento da umidade relativa (de 60% na Figura 9 para 70% na Figura 11) provoca um aumento acentuado na taxa de decaimento do potencial, como esperado considerando que a estabilidade do potencial eletrostático em polímeros é largamente afetada pela quantidade de água presente na atmosfera^{35,88,91}.

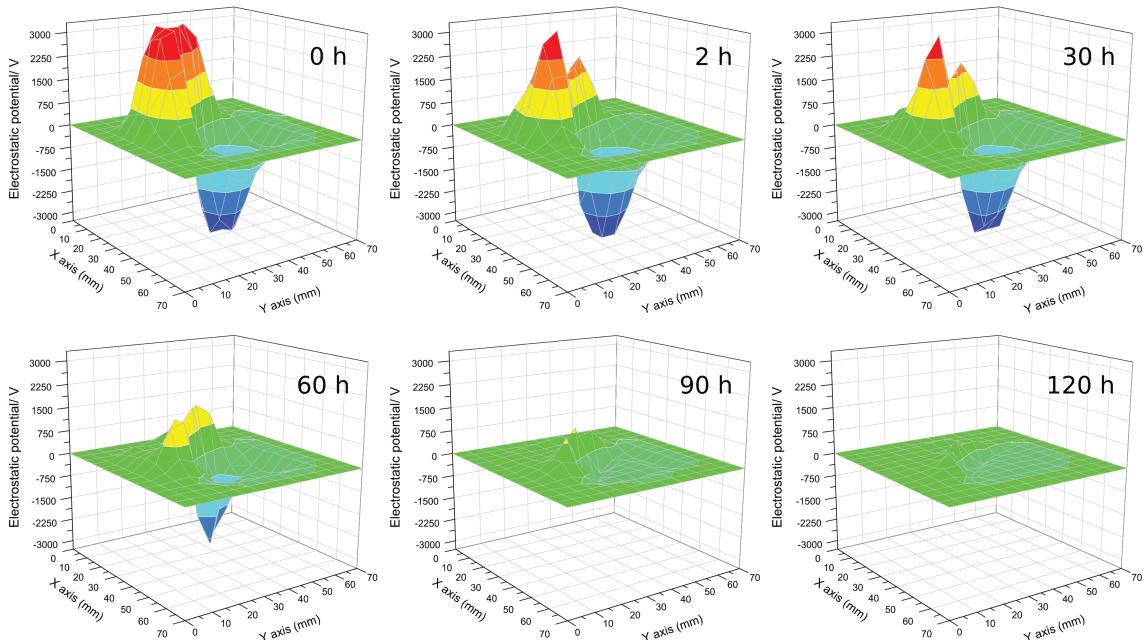


Figura 11. Decaimento do potencial eletrostático em PTFE triboeletrizado. Mapas de potencial eletrostático em PTFE registrados em sequência sob 70% UR e 25°C. O decaimento de potencial é mais pronunciado nas extremidades da amostra do que na interface dos macrodomínios positivos e negativos.

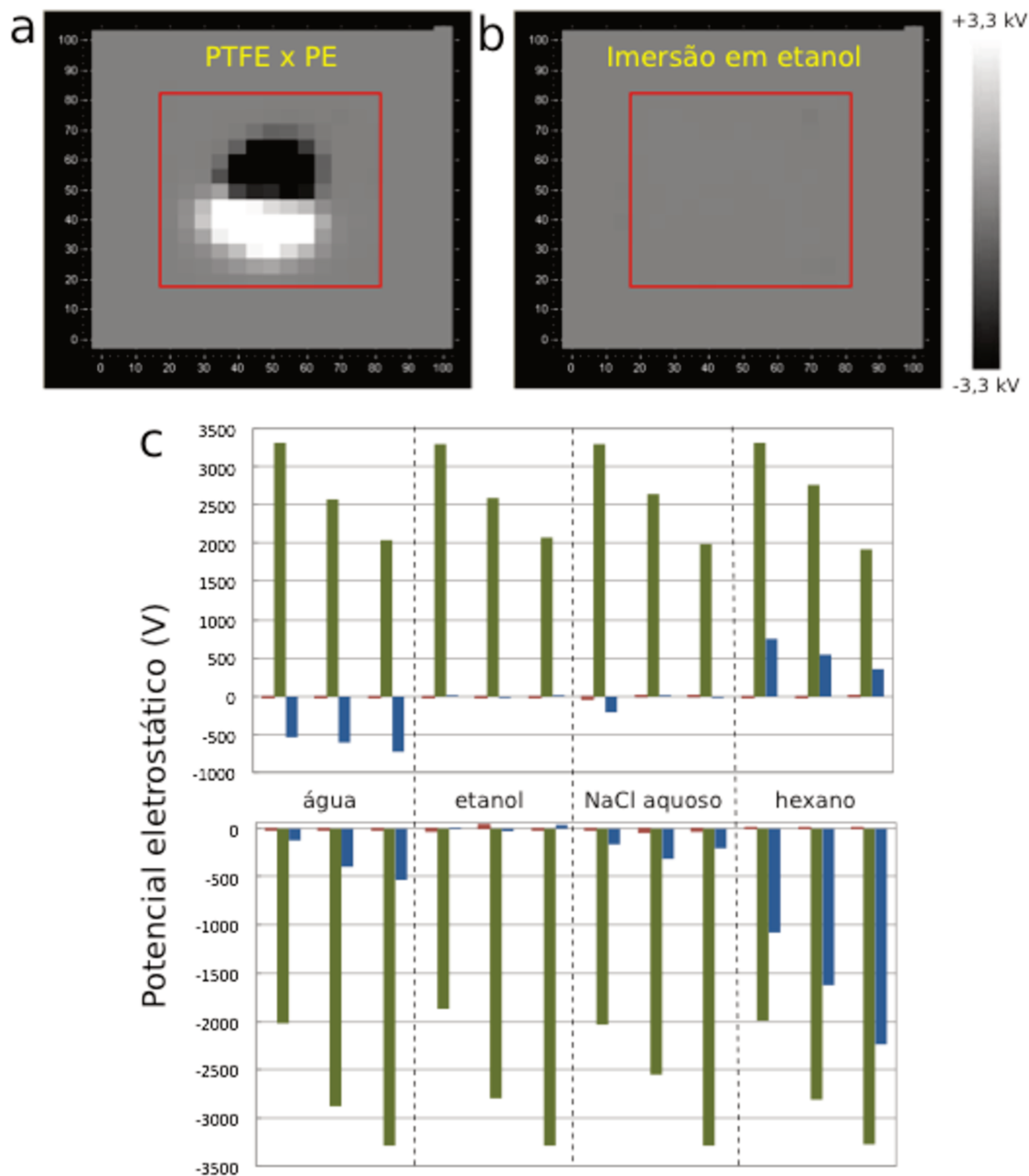


Figura 12. Dissipação de carga em PTFE pela imersão em diferentes líquidos. (a) Mapa de potencial em PTFE após triboeletrização com espuma de PE e (b) seguido por imersão em etanol por 2 horas e seco sob ar. (c) Efeito de solventes no potencial eletrostático de seis diferentes áreas (três positivas, três negativas) de PTFE triboeletrizado com espuma de PE. O potencial eletrostático foi medido antes (barras vermelhas) e após (barras verdes) a triboeletrização e após imersão em cada líquido (barras azuis). Decaimento do potencial eletrostático em PTFE triboeletrizado.

As tribocargas são largamente removidas pela imersão das amostras eletrizadas em líquidos, como mostrado na Figura 12. A habilidade dos diferentes líquidos em reduzir a carga varia significativamente: etanol é altamente efetivo, mais do que água, solução de NaCl ou n-hexano. Este último é mais efetivo para reduzir carga positiva do que negativa sobre PTFE triboeletrizado e isso pode ser facilmente entendido considerando a natureza de ambas: cátions derivados de PE devem ser melhor dissolvidos em n-hexano que ânions, derivados de PTFE. Por outro lado, a carga associada ao PTFE pode ser bastante reduzida quando em contato com líquidos polares e apolares, incluindo água.

A remoção da tribocargas pela exposição aos líquidos pode ser devida a diferentes eventos: a) extração de segmentos poliméricos iônicos formados pela ruptura de cadeias da macromolécula; b) recombinação/neutralização de tribo-íons de carga oposta promovida pela migração das espécies formando cadeias de copolímeros em bloco; c) no caso de líquidos com propriedades ácido-base, como os íons provenientes da água líquida $[H^+(H_2O)_n]$ or $[OH^-(H_2O)_n]$, ligando-se aos fragmentos portadores de carga neutralizando e promovendo a neutralização elétrica das espécies.

Elétrons livres (ou *criptoeletrons*) também podem ser formados como espécies intermediárias, quando íons aprisionados são expostos a novos ambientes ou quando sofrem migração. De fato, como previamente descrito na literatura, quando grupo de íons de carga oposta aproximam-se uns dos outros, a uma distância crítica são produzidos campos elétricos intensos o bastante para causar ionização de moléculas neutras produzindo elétrons.

Uma interessante característica do efeito da água sobre os domínios positivos em PTFE é a carga residual negativa, formada após a imersão. Dentro dos domínios positivos, provavelmente há também cargas negativas

só que em menor quantidade e que não são extraídas juntamente com as espécies positivas. Outra evidência desta extração seletiva é o aumento do efeito para a solução de NaCl quando comparado com água: a solubilidade de íons orgânicos é frequentemente maior em soluções salinas do que em água pura.

Para verificar a extensão dos efeitos de solventes sobre os domínios de carga, o potencial eletrostático em PTFE triboeletrizado por uma placa de vidro foi medido antes e depois de ser recoberto com gotas de solventes polares e apolares. Como pode ser visto na Figura 13, óleo de parafina é o líquido mais eficaz em diminuir o potencial em domínios negativos, dentre todos os líquidos testados. Como anteriormente mostrado (Figura 12), a completa imersão de PTFE em certos solventes, e principalmente em etanol, remove quase que completamente ambas as cargas positivas e negativas. Por outro lado, ao colocar uma simples gota sobre a superfície de PTFE triboeletrizado, após a evaporação, o potencial eletrostático da superfície ainda é significativo, mostrando que as cargas são largamente extraídas pelo solvente mas que não são igualmente eliminadas durante a evaporação de etanol. Isto sugere que outros eventos devem ser responsáveis pela eliminação dos triboíons, além da extração. Entretanto, não se espera que óleo de parafina reaja com os tribocátions ou triboânions, mas é eficaz em extraí-los.

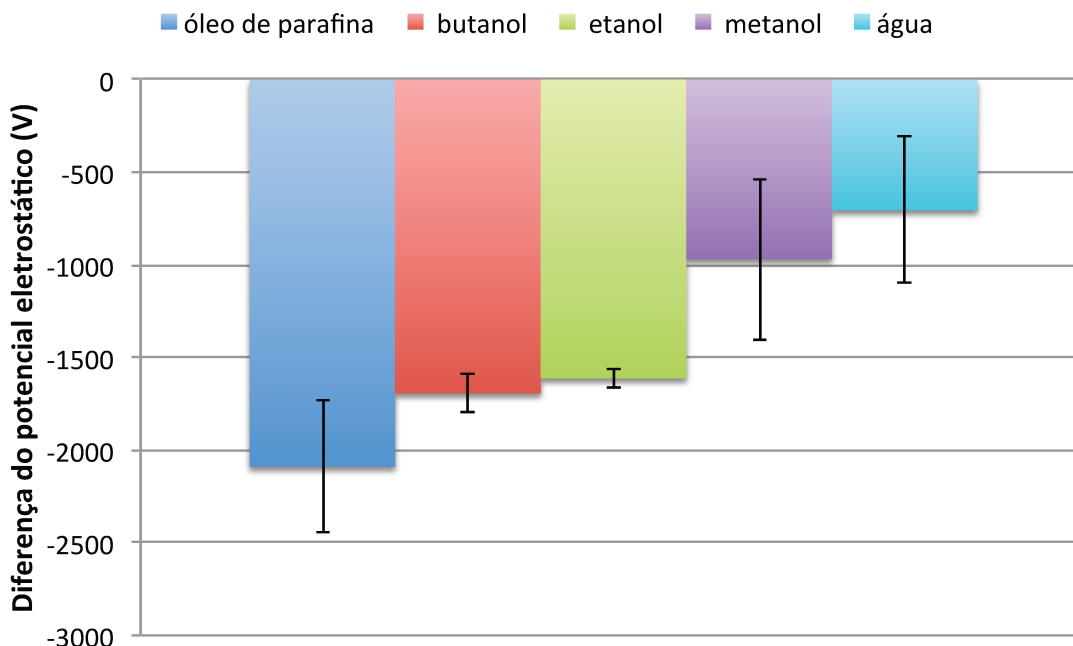


Figura 13. Variação das tribocargas pelo contato com diferentes líquidos. Diferença do potencial eletrostático ($V_i - V_f$) entre pontos sobre a superfície de PTFE triboeletrizado, antes e depois do recobrimento com uma gota de cada líquido seguido pela evaporação ou remoção do líquido.

Conhecer parte do comportamento de formação e extração das tribocargas, permitiu criar um procedimento para a transferência dos padrões de carga da superfície de PTFE triboeletrizado para PE usando óleo de parafina. Isto foi feito, recobrindo a superfície de PTFE previamente triboeletrizado com filme de PE limpo e coberto com uma fina camada de óleo de parafina. As duas peças de polímero foram então postas em contato e então separadas e os mapas de potencial de ambas as superfícies adquiridos. O resultado está mostrado na Figura 14. O filme de PE revela uma imagem especular (menos intensa) da superfície de PTFE triboeletrizado, enquanto a superfície de PTFE também mostra um menor contraste, na sequência do processo de transferência. Este comportamento é semelhante ao fenômenos de xerografia, em que as partículas de toner da superfície fotocondutora são

transferidas e fixadas em uma folha de papel, fazendo com que a imagem fique visível no papel⁹².

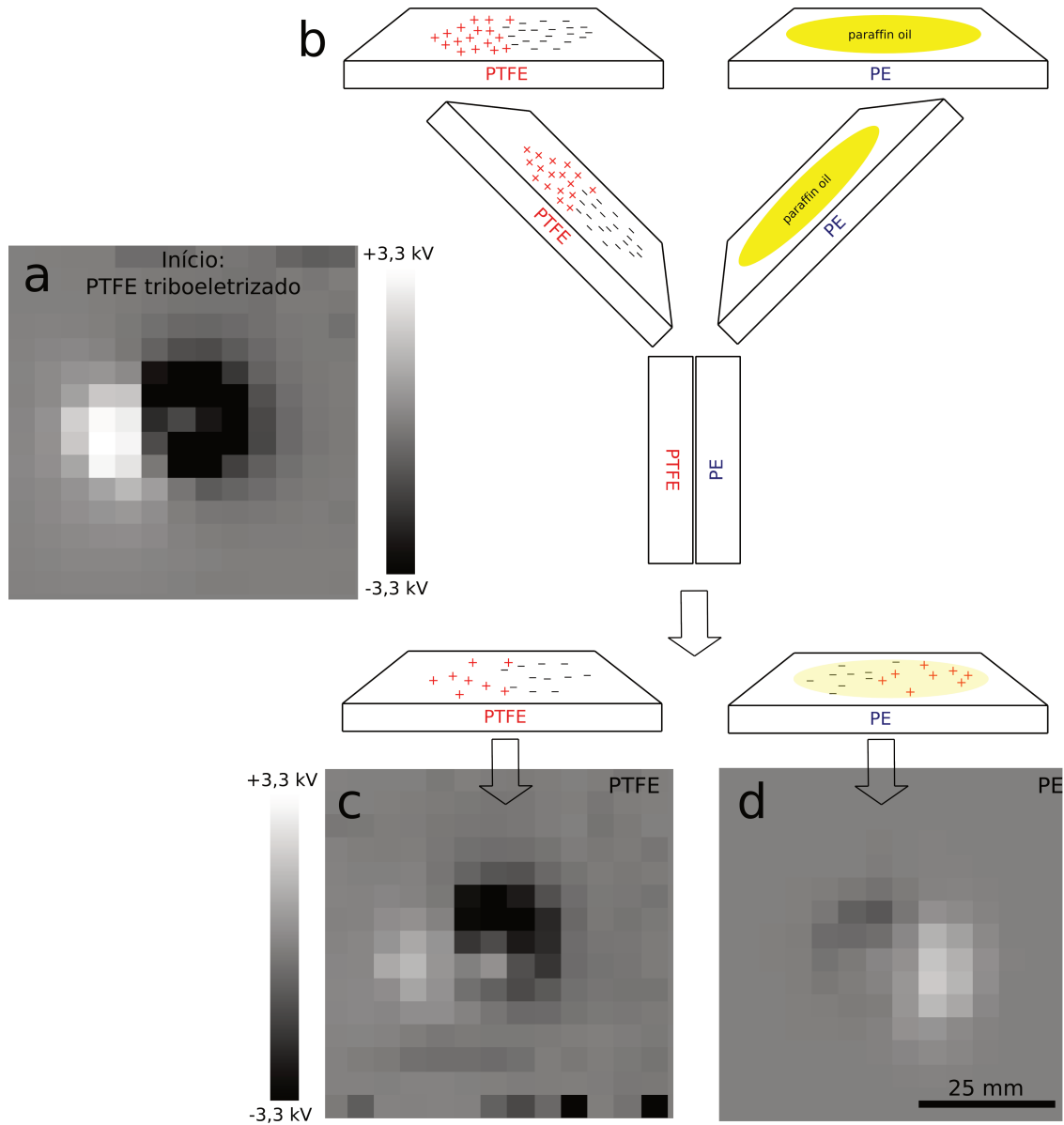


Figura 14. “Espelhamento” do potencial pela extração parcial das cargas eletrostáticas. (a) Potencial eletrostático em PTFE triboeletrizado com PE. (b) Ilustração esquemática do decalque de PTFE sobre PE usando óleo de parafina como agente transferidor seguido pelos mapas de potencial após a transferência das cargas de (c) PTFE para (d) PE.

Embora ambas as cargas positivas e negativas tenham sido transferidas para o PE usando óleo de parafina, carga positivas são mais fortemente extraídas pelo hidrocarboneto do que cargas negativas. Após o processo de transferência, domínios negativos são mais pronunciados em PTFE que os domínios positivos, enquanto que domínios positivos são mais intensos em PE. A extração preferencial de domínios positivos por óleo de parafina seguido pela deposição em PE pode ser compreendida considerando que fragmentos de PE são mais solúveis em óleo de parafina do que fragmentos de PTFE.

A identificação das espécies portadoras de carga foi feita usando diferentes técnicas. Na Figura 15, espectros Raman e infravermelho da superfície de PTFE triboeletrizado com PE, mostram a existência de compostos com ligação C-H nos domínios positivos mas que não são observados nas regiões negativas ou mesmo antes da abrasão, verificando que os tribo-cátions são espécies derivadas de PE.

Além disso, regiões positivas sofrem descoloração sob aquecimento, primeiramente adquirindo uma coloração amarelada seguida pelo aparecimento de pontos escuros, como mostrado na Figura 16. Este comportamento é esperado para a oxidação e carbonização de PE mas PTFE não carboniza, confirmando que os macrodomínios positivos são formados por espécies derivadas de PE. Regiões negativas não mostram qualquer mudança visual, como esperado considerando que PTFE apenas despolimeriza sob aquecimento, formando espécies voláteis como C_2F_4 .

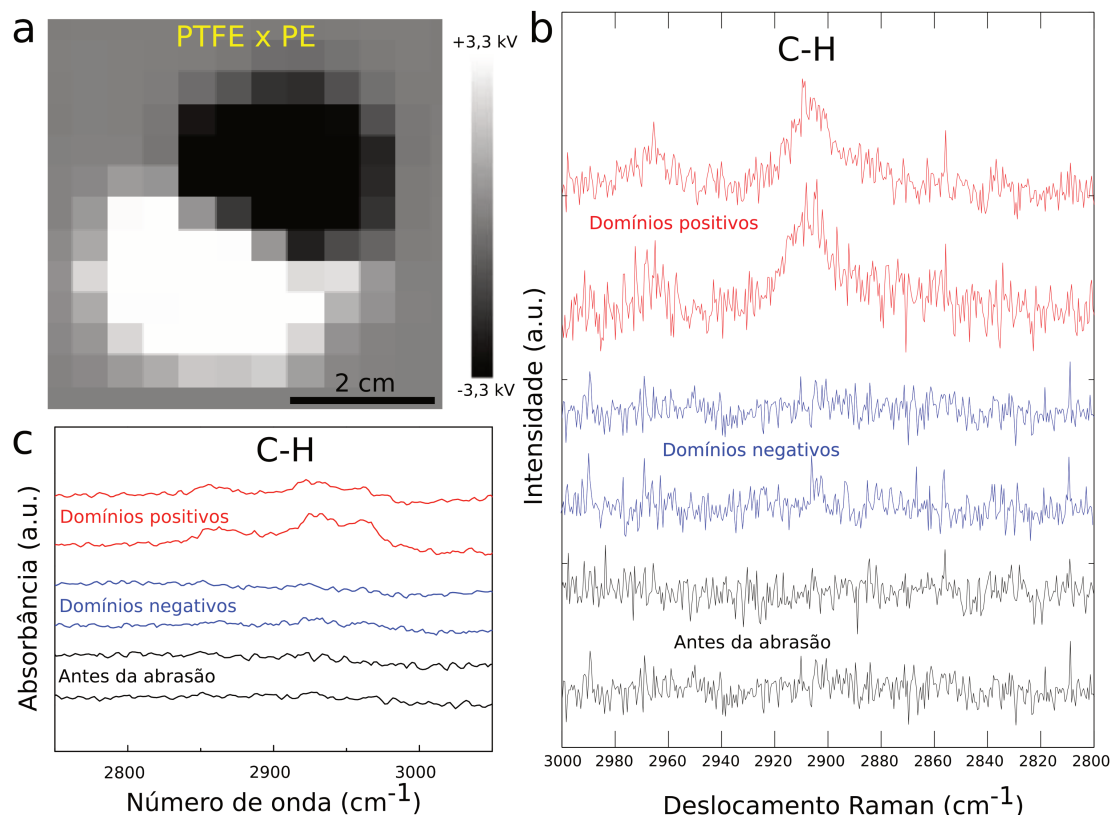


Figura 15. Identificação dos portadores de carga elétrica positiva. (a) Mapa de potencial em PTFE após atrito com espuma de PE e espectroscopias (b) Raman e (c) IR/ATR dos domínios positivos, negativos presentes no mapa de potencial. Domínios positivos em PTFE apresentam bandas de estiramento C-H sp^3 características de hidrocarbonetos⁹³.

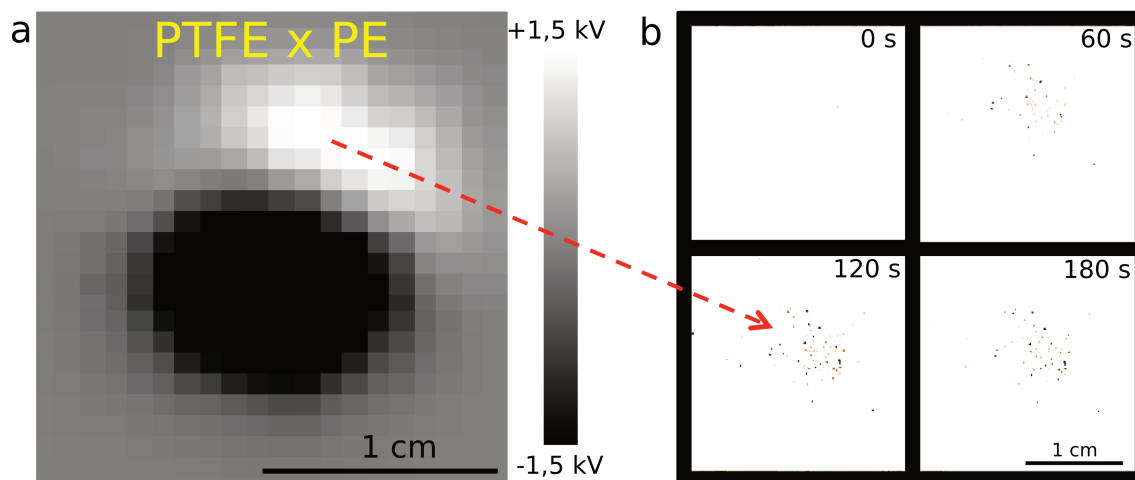


Figura 16. Pirólise em PTFE triboeletrizado. (a) Potencial eletrostático em PTFE atritado com PE e (b) fotos da superfície de PTFE em diferentes tempos sob 320°C.

A identificação dos constituintes dos domínios negativos de carga formados sobre PTFE foi obtida pela extração das espécies negativas com etanol, transferindo o líquido para um filme de carbono evaporado e suportado em uma grade de microscópio e seco ao ar (Figura 17a), seguido por análise em um microscópio eletrônico de transmissão analítica equipado com um espectrômetro de elétrons. Um conjunto de micrografias do extrato seco está na Figura 17b mostrando que as espécies negativas extraídas contém flúor e oxigênio além de carbono, derivando então do PTFE. A eficácia da extração das cargas em etanol pode ser entendida ao considerar seu baixo parâmetro de solubilidade (Hildebrand) e significativo momento de dipolo. Esses fatores, devem, portanto, conferir boa solubilidade para ambos os íons formados por hidrocarbonetos e fluorocarbonetos.

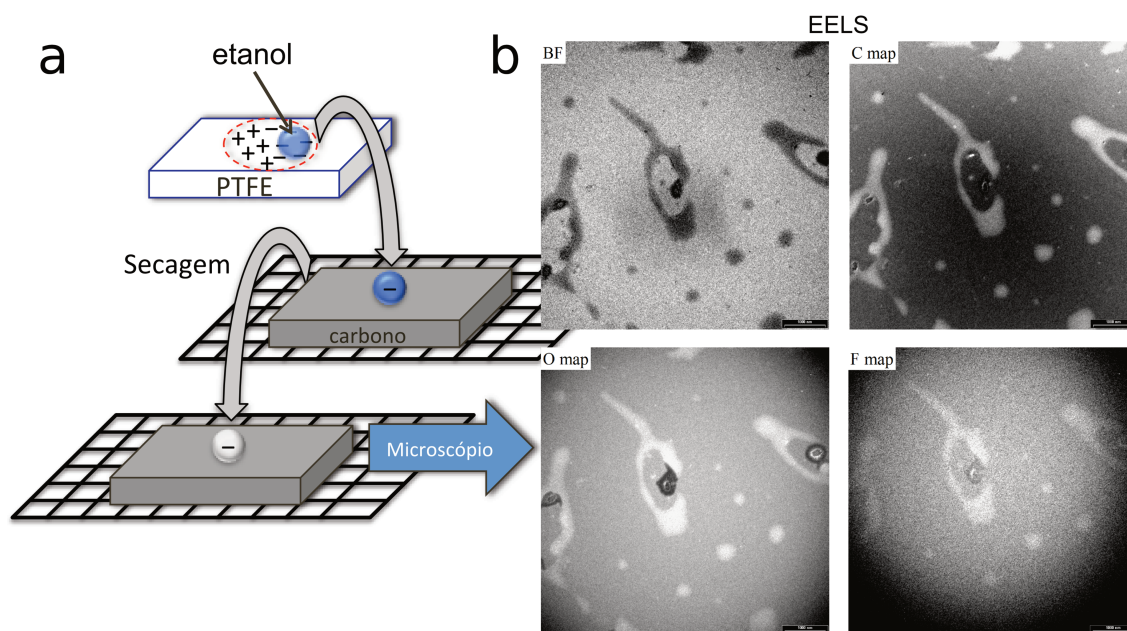


Figura 17. Identificação dos portadores de carga elétrica negativa via EELS. (a) As espécies portadoras de carga foram extraídas dos macrodomínios e (b) analisadas em um microscópio analítico de transmissão equipado com um espectrômetro de elétrons.

Para entender a formação e a segregação das cargas, lembramos que quando duas superfícies poliméricas são postas em contato, interações atrativas de van der Waals desenvolvem-se através das partes mais externas da superfície, mas não uniformemente devido à rugosidade microscópica. A ação mecânica de esfoliação na interface é, na verdade, concentrada em apenas em uma fração da área de contato aparente, ou seja, nas junções de contato da interface formada pela área de contato real, levando à formação de pontos-quentes sob altos gradientes de temperatura e desgaste, no qual o polímero é plastificado e/ou fundido. No caso de polímeros similares ou miscíveis, o emaranhamento⁹⁴ de cadeias pode se desenvolver através de reptação⁹⁵ mas na maior parte dos casos, polímeros são imiscíveis e as massas de polímeros viscosos são mantidas separadas, como esperado pela teoria de Flory-Huggins⁹⁶ e verificado por extensivos dados experimentais de miscibilidade de polímeros. A mistura parcial também pode ocorrer, mas apenas envolvendo frações oligoméricas ou contaminantes eventuais.

Sempre há a transferência de material na abrasão de duas superfícies poliméricas^{97,98}, bem como sob condições de contato brandas em sistemas polímero-metal⁹⁹. A transferência de material é ainda favorecida quando as superfícies poliméricas são cobertas com *camadas fracamente ligadas*^{##} (WBLs)^{100,101} que são bastante universais e são formadas por oligômeros, cadeias poliméricas desajustadas e impurezas e que são menos dependentes das restrições impostas pela teoria de Flory-Huggins. Por outro lado, a transferência de material entre superfícies seguida pela deposição em qualquer uma das superfícies é dirigida pelo balanço das tensões superficiais e interfaciais relevantes: áreas interfaciais com baixa tensão interfacial

Do inglês, *Weakly bound layers*.

tendem a aumentar em detrimento de áreas com maior tensão superficial^{102,103}.

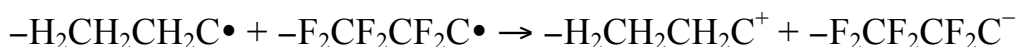
O atrito mútuo das superfícies em contato aumenta a área de contato real e força um polímero a se espalhar sobre o outro em condições de não-equilíbrio, mesmo se o balanço das forças interfaciais mencionadas no parágrafo anterior não for favorável. Além disso, picos de temperatura e o alto grau de cisalhamento da superfície nos *pontos-quentes* permitem a formação de espécies de curta duração, altamente instáveis e de triboplasma^{63,66,104}. Assim, há uma extensiva quebra de cadeias, devido a combinação de altas temperaturas e tração mecânica das cadeias emaranhadas.

A quebra das cadeias poliméricas pode ser heterolítica e homolítica¹⁰⁵. No primeiro caso, cadeias poliméricas com terminações iônicas são formadas, mais ou menos presas as subcamadas por segmentos intactos de cadeia. Dada as características estocásticas da distribuição eletrônica na ruptura das ligações, quantidades iguais de íons positivos e negativos podem ser formadas em ambas as superfícies em contato, mas somente as espécies mais estáveis devem resistir por longos períodos.

Ambos os íons e radicais livres formados pela ruptura das cadeias são espécies de alta energia e de curta duração que podem participar de vários tipos de reação, como por exemplo, a cógnita transformação de radicais carbonos ($R\bullet$) em radicais peroxílas ($ROO\bullet$)^{106,107} ao ar livre, mas que não é detectada por medidas de carga. No caso de PTFE atritado com PE, a baixa polaridade das ligações carbono-carbono em ambas as cadeias poliméricas sugere que a cisão homolítica das ligações deve ser predominante. Além disso, é esperada a transferência eletrônica do radical hidrocarboneto para o

radical fluorocarboneto, resultante da maior eletronegatividade do composto fluorado^{108,109}.

Este raciocínio qualitativo é suportado pelo cálculo das energias de Gibbs de formação dos íons positivos e negativos por transferência eletrônica entre os radicais livres de fluorocarboneto e hidrocarboneto, mostrado na Tabela 2. Estes resultados sugerem que a formação de fluorocarbânions a partir de radicais fluorocarbonos é espontânea mas a formação de hidrocarbânions e ambas as espécies de cátions não. No entanto, a formação de hidrocarbocátions é mais favorável do que a formação de fluorocarbocátions, conseqüentemente, a reação redox mais provável de ocorrer envolve os radicais livres formados triboquimicamente:



Dessa forma, a formação de domínios macroscópicos de carga é atribuída a acumulação de hidrocarbocátions e fluorocarbânions, mas não se espera que estas espécies sejam estáveis sob as condições ambientes utilizadas nestes experimentos a menos que elas sejam de alguma forma protegidas quimicamente. De fato, íons formados pelas rupturas de cadeias poliméricas são anfifílicos, ou seja, a carga localizada na terminação da cadeia cria um ambiente polar que tende a se auto-organizar na interface com o ar, escondendo a porção eletrizada sob uma camada de polímero não-reagido, protegendo-o da água atmosférica, oxigênio e outras substâncias reativas. Assim, espécies instáveis são capturadas ou ocluídas por segmentos de cadeia intactos e terminações de cadeias que tem uma menor contribuição na tensão superficial do que as espécies de alta energia^{102,103}. Esta

observação de potencial elétrico positivo ou negativo diferente de zero e o lento decaimento⁸⁸ em PE foi recentemente relatado mas usando dispositivos de eletrização por corona.

Tabela 2. ΔG^0 para a formação de íons a partir dos radicais livres de hidrocarboneto e fluorocarboneto correspondentes.

Espécies formadas	Carga	ΔG^0 /(kJ/mol)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2^-$	-1	9.43
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2^+$	+1	627.51
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}_2^-$	-1	-216.91
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}_2^+$	+1	902.16

O mecanismo proposto para o contato e triboeletrização de polímeros isolantes está esquematizado na Figura 18. A importância relativa dos vários eventos participantes do mecanismo depende do material usado, da história da superfície e subsuperfície, da morfologia e do estado de oxidação, dos tipos de ação mecânica e também do ambiente. Por esta razão, o resultado do contato ou atrito entre duas superfícies deve ser espacialmente não-uniforme, criando nanopadrões previamente descritos na literatura e padrões macroscópicos descritos nesta tese. Seguindo estes resultados, os padrões elétricos complexos e estáveis obtidos pelo simples contato ou atrito de sólidos dielétricos são necessariamente dependentes das cargas fixas e estáveis, desde que os mapas de carga não mostrem modificações significantes entre varreduras sucessivas, mesmo na presença de gradientes de potencial tão altos quanto 6 MV/m, os quais são encontrados na interface através das ilhas positiva e negativa formadas no atrito de PTFE com PE. Estas condições são satisfeitas pelas espécies iônicas de hidrocarboneto e

fluorocarboneto derivadas das macromoléculas experimentalmente evidenciada nesta tese.

A formação de grandes domínios com excessos de carga positiva ou negativa, no caso do par PTFE/PE não tinha sido demonstrada nem mesmo sugerida mas poderia ter sido prevista, considerando o conhecimento atual de mecanoquímica de polímeros e da muito difundida imiscibilidade de macromoléculas⁹⁶. Isto também explica porque nanopadrões elétricos têm sido encontrados em qualquer superfícies de polímero que foi previamente examinada: o simples manuseio e contato de outras superfícies que não são atômicamente lisas concentra energia mecânica em junções de contato impostas pela rugosidade da superfície, desencadeando uma série de eventos mecanoquímicos seguidos por segregação de material.

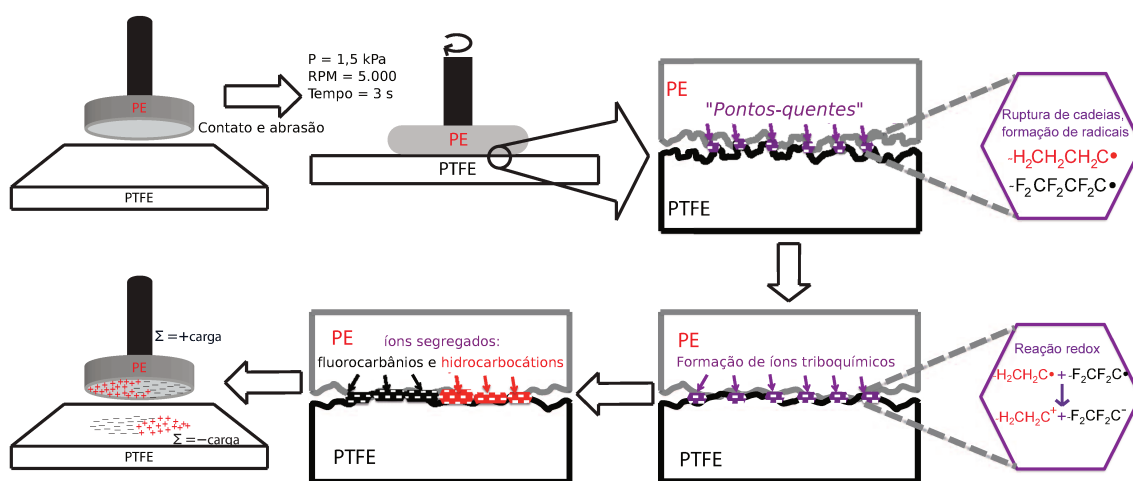


Figura 18. Mecanismo de triboeletrização para o contato de polímeros isolantes. O cisalhamento dos polímeros na interface aquece ambas as superfícies de forma não-homogênea, devido às junções de contato na interface. Pode ocorrer então a plastificação e fusão de material, somadas à quebra de cadeias e fragmentação. A cisão homolítica produz radicais livres com eletronegatividade marcadamente diferentes que são convertidos em fluorocarbânions e hidrocarbocátions por transferência eletrônica. Os íons formados são segregados devido ao tamanho das cadeias, seguindo a teoria de Flory-Huggins e suplantando a interação eletrostática entre as cargas altamente espaçadas.

Usando as técnicas de eletrização e dissipação de cargas descritas nesta tese, é possível fazer litografia eletrostática, mostrada na Figura 19. Usando uma folha de PTFE é possível eletrizá-la com esferas de vidro em lugares definidos usando uma máscara ou mesmo remover as cargas de sua superfície usando uma caneta hidrográfica preenchida com etanol. O resultado, que é invisível ao olho nú, pode ser apenas visualizado quando o PTFE é varrido com um eletrodo de Kelvin.

Finalmente, é possível agora facilmente entender a grande dificuldade em se estabelecer uma série triboelétrica universal, abundantemente descrita na literatura, uma vez que a triboeletrização depende não somente de uma complexa série de eventos químicos mas também de características de superfície que não tinham sido levadas em conta, como a rugosidade em escala atômica. O simples, mas efetivo modelo para triboeletrização descrito nesta tese, poderá acelerar o desenvolvimento de dispositivos e materiais funcionais baseados em cargas eletrostáticas.

Resumindo, padrões de carga provenientes de eventos de contato e triboeletrização são apresentados nesta tese pela primeira vez com um modelo para explicar sua aparência, com base na estabilidade e no efeito de simples líquidos, juntamente com o já bem estabelecido conhecimento do comportamento de superfícies poliméricas e da química de polímeros.

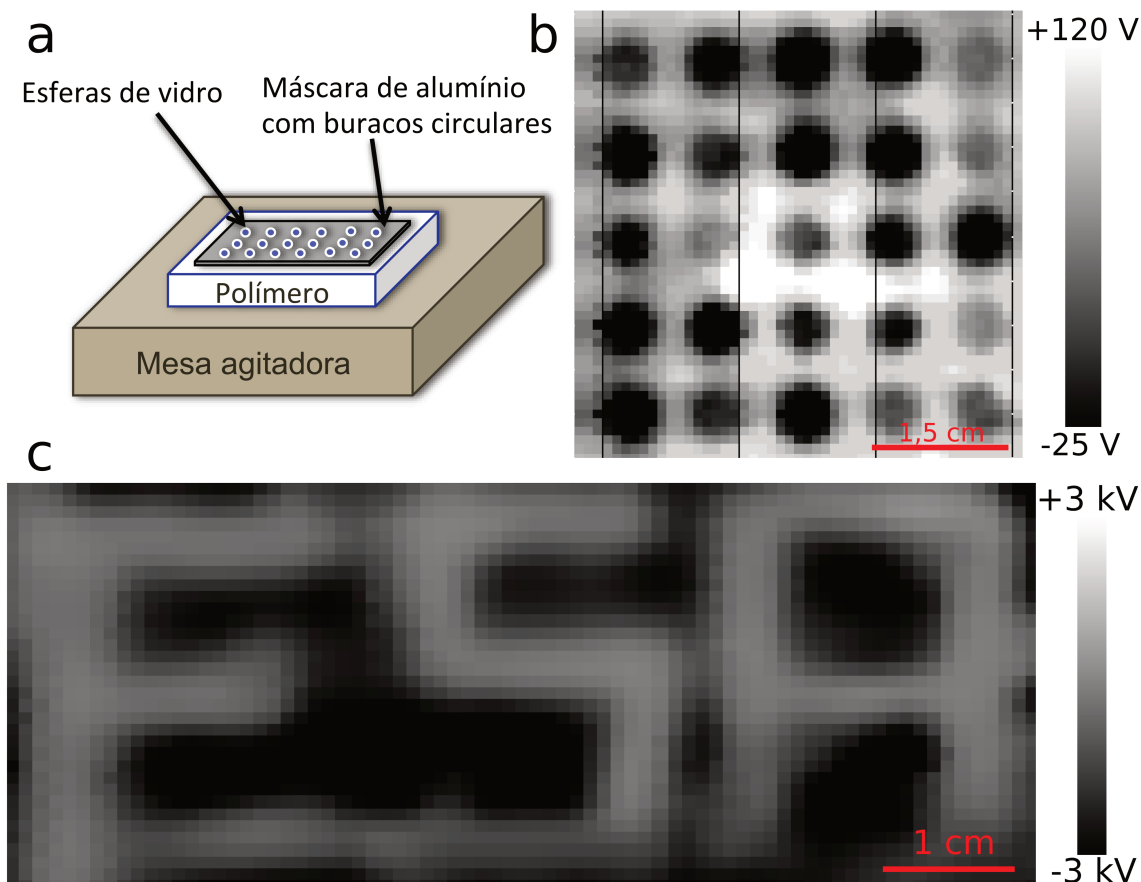


Figura 19. Eletrolitografias macroscópicas obtidas na superfície de PTFE. (a) Uma máscara de alumínio com buracos circulares foi montada sobre a superfície de PTFE com uma esfera de vidro preenchendo cada um dos buracos enquanto que todo o aparato foi agitado numa plataforma oscilante durante 60 minutos seguido pelo (b) mapeamento do potencial eletrostático da superfície de PTFE. (c) Uma caneta de feltro preenchida com etanol foi utilizada para escrever (“apagar” as cargas) sobre PTFE triboeletrizado previamente atritado com uma placa de vidro⁹³.

3.5. Conclusão

A triboeletrização de polímeros produz mosaicos macroscópicos de carga elétrica representados por grandes ilhas de espécies positivas ou negativas, incluindo dipolos elétricos macroscópicos. Isto confirma a natureza fractal de padrões eletrostáticos na superfície de polímeros, previamente observados usando técnicas de microscopia elétrica. As tribocargas foram identificadas pela primeira vez, usando técnicas

adequadamente sensíveis, como íons poliméricos formados pela cisão de cadeias seguido por transferência eletrônica de acordo com a eletronegatividade das espécies envolvidas, no caso, resíduos fluorados adquirirem predominantemente carga negativa enquanto que resíduos alquílicos são predominantemente positivos. Fragmentos de fluorocarbânios e hidrocarbocátions segregam de acordo com sua natureza química, seguindo a teoria de Flory-Huggins e então formando as ilhas de carga.

Tribocargas são extraídas com líquidos polares e apolares mas mostrando certa sensibilidade. A estabilidade das cargas na superfície polimérica ao ar livre é explicada pela tendência dos íons em se ligarem a cadeias apolares e ocupar camadas sub-superficiais, para minimizar a tensão superficial.

Domínios positivos e negativos podem ser extraídos, copiados e produzidos formando padrões regulares, como uma nova e simples alternativa em potencial para eletrolitografia.

3.6. *Estágio: A Água na Série Triboelétrica*

Department of Bioengineering, University of Washington, Seattle-WA, USA.

Supervisor: Prof. Gerald H. Pollack.

Duração: 5 meses.

3.6.1. *Introdução*

Como discutido anteriormente, a água tem papel importante na eletrização de materiais. Isto se deve principalmente à partição dos íons provenientes de sua autoionização^{36,88}, $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ e $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, e o particionamento dos íons hidroxila em interfaces hidrofóbicas¹¹. Trabalho recente⁸⁹, demonstrou que água ultrapura pode ser eletrizada sob condições de potencial diferente de zero, contrariando a ideia geral de que substâncias puras deveriam ser eletroneutras³⁹. Além disso, água causa a eletrização de partículas hidrofílicas⁴⁴ e em metais⁸⁶, e, pode estocar carga por longos períodos de tempo⁴¹.

Um tipo particular de eletrização, a *eletrização por fluxo*^{110,111} de líquidos dielétricos tem sido descrita ao longo dos anos, principalmente relacionada aos riscos em oleodutos de petróleo¹¹². Além disso, mais recentemente foi relatado que água ultrapura usada no processo de produção de chips semicondutores pode eletrizar circuitos causando sérios danos aos componentes eletrônicos¹¹³. De fato, Yatsuzuka^{113,114} et al. e outros^{115,116} têm mostrado que água pura ao fluir através de materiais hidrofóbicos como PTFE, torna-se eletrizada com carga positiva. Entretanto, não há muitos trabalhos que investigam a eletrização por fluxo em superfícies hidrofílicas¹¹⁷ e/ou outros materiais e dados sistemáticos são ainda escassos. Além disso, a observação cuidadosa de várias series triboelétricas descritas na literatura, revelou que a água não está presente em nenhuma delas, nas

quais até o ar aparece frequentemente⁷⁷. Esta seção trata da capacidade da água em obter excesso de carga elétrica ao fluir através de diferentes materiais usando um simples instrumento com resultados muito reprodutíveis.

3.6.2.Experimental

Amostras. Basicamente, os experimentos consistem em fluir água através de tubos feitos de diferentes materiais e coletá-la em um copo de Faraday para medir a carga elétrica. Tubos feitos dos seguintes materiais foram utilizados neste estudo: PTFE ($\phi_i = 0,813$ mm e $1,321$ mm de diâmetro interno); silicone ($\phi_i = 1,600$ mm, Cole Parmer); poliestireno ($\phi_i = 1,325$ mm, Plastruct); cobre, aço inoxidável e alumínio ($\phi_i = 0,865$ mm, KS Engineering); e vidro ($\phi_i = 0,885$ mm, VWR). Todos os tubos mediram 13 cm de comprimento.

Aparato. O sistema de medidas está ilustrado na Figura 20. Um recipiente plástico foi usado como reservatório de água. Uma válvula metálica aterrada liga o reservatório a uma agulha metálica a qual são conectados os diferentes tubos. Sem contato físico, um cilindro metálico ($\phi_i = 4$ cm, comprimento $L = 13$ cm) foi usado para prevenir eletrização por indução⁸⁹ ou interferências de campos elétricos externos¹¹⁴. O copo de Faraday consiste de dois cilindros metálicos concêntricos e isolados ($\phi_i = 12,5$ e 16 cm, $L = 16,5$ e $19,0$, respectivamente). O cilindro interno foi conectado à entrada de um eletrômetro (Keithley, 6512) enquanto que o cilindro externo foi ligado ao terra. O registro das medidas foi feito conectando a saída do eletrômetro a uma placa de aquisição (DAQ USB-6009, National Instruments) controlada por computador usando o programa

Labview Datalogger (National Instruments). Todos os experimentos foram realizados escoando água deionizada (Barnstead Nanopure Diamond System, 18.2 MΩ cm) por gravidade enquanto que a temperatura e umidade relativa foram mantidas a 20-25°C e 30-50%, respectivamente.

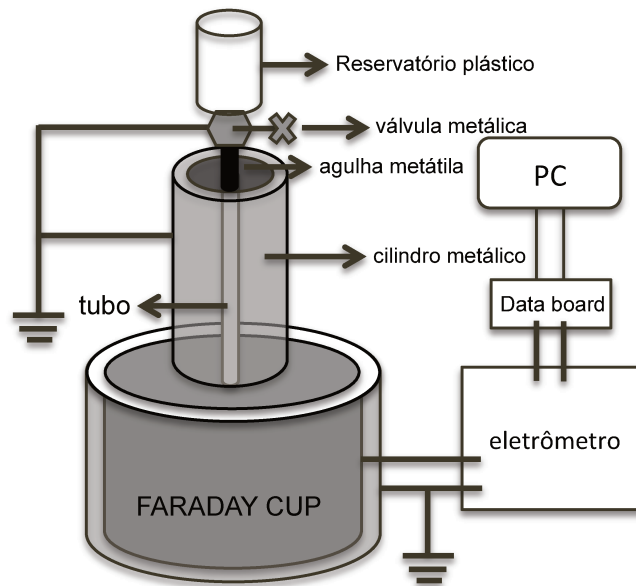


Figura 20. Arranjo experimental para as medidas de eletrização por fluxo.

Protocolo. Os experimentos foram realizados da seguinte maneira: água deionizada foi inserida no reservatório e após 30 segundos de registro a válvula foi aberta. A água foi então coletada pelo copo de Faraday após atravessar cada um dos tubos.

Campo elétrico externo. Para avaliar o comportamento da água sob a influência de campos elétricos, o cilindro metálico externo usado previamente para blindar os tubos, foi conectado a uma fonte DC aplicando potencial positivo ou negativo. Nestes experimentos não foram usados tubos e a água atravessa apenas o ar em duas vazões diferentes, 5 e 50 mL/min.

3.6.3. Resultados e Discussão

Todos experimentos de fluxo levam à eletrização da água, mas com diferentes magnitudes. Resultados típicos são apresentados na Figura 21, no qual a carga adquirida é representada graficamente como função do tempo que a água leva para percorrer os diferentes tubos. O experimento revela que água tem uma carga líquida positiva quando triboeletrizada com esses materiais, mas que a quantidade de carga depende do material usado. A maior carga elétrica acumulada ocorre quando água percorre PTFE, o qual frequentemente aparece como um dos materiais mais negativos na série triboelétrica. Considerando resultados prévios^{113,114,115,116,117}, espera-se uma carga líquida positiva na água que flui através desse material.

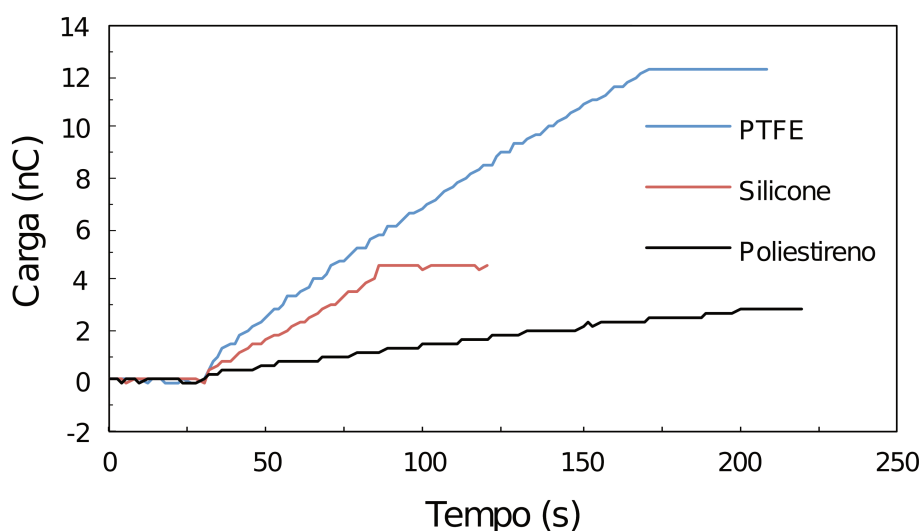


Figura 21. Eletrização de água ao fluir através de diferentes tubos. Medidas representativas mostrando a carga elétrica adquirida por 50 mL de água deionizada após fluir através de vários materiais hidrofóbicos. O fluxo começa em 30 segundos e termina no platô de cada curva

Em todos os casos investigados neste trabalho, a eletrização da água é linear com o tempo de escoamento. Por exemplo, é possível ajustar a porção

linear da curva de PTFE na Figura 21 com a equação $Q(nC)=0.083t(s)+0.8419$, onde Q é a carga acumulada por água e t o tempo. A corrente gerada pode ser determinada pela derivada da equação em relação ao tempo ($i=dQ/dt$), resultando numa corrente de 83 pA. Trabalhos recentes^{111,118}, usando um arranjo experimental diferente, registraram uma corrente de 35 pA ao escorrer água através de placas de PTFE, que é bastante próximo ao relatado neste trabalho, considerando a completa independência dos dois métodos. Por outro lado, os valores de corrente e carga são muito pequenos: por exemplo, a concentração de cargas para 10 nC em 50 mL de água é de aproximadamente 2.10^{-12} mol L⁻¹, que implica que as espécies portadoras de carga dificilmente seriam detectadas por métodos analíticos convencionais.

O resumo de todos os resultados está mostrado na Tabela 3. A tabela mostra os valores de carga por massa de água após fluir pelos vários materiais, incluindo o ar. Os materiais estão propositalmente ordenados de acordo com suas posições frequentemente encontradas em séries triboelétricas (ST). Com exceção do ar, água adquire carga elétrica positiva em contato com todos os materiais testados enquanto que a magnitude da carga líquida segue o padrão encontrado na ST. Água adquire carga elétrica altamente positiva quando triboeletrizada com materiais hidrofóbicos (PTFE, silicone e poliestireno). A eletrização com cobre e aço inoxidável é similar, considerando a incerteza das medidas, mas com alumínio a eletrização é cerca de cinco vezes menor que em relação aos outros metais. Com vidro, uma pequena carga positiva é encontrada e finalmente, ao atravessar o ar a água adquire carga negativa. A carga acumulada pelo copo de Faraday é bastante estável e permanece sem grandes alterações por mais de 24 horas.

A partir da Tabela 3, é possível observar ainda que há uma pequena diferença na carga líquida adquirida por água considerando a vazão do fluxo (ou do diâmetro do tubo) e que quanto mais rápido a água atravessa o material, maior é a carga acumulada. Resultados prévios^{117,119} têm mostrado que esta diferença pode ser atribuída ao tipo de fluxo (laminar ou turbulento) gerado no escoamento, caracterizados pelo número de Reynolds. Por outro lado, esta observação não é o objetivo principal deste trabalho e deverá ser abordada em um trabalho futuro.

Tabela 3. Carga por massa adquirida por água após o contato com vários materiais. Os desvios padrão combinados são resultados de pelo menos cinco experimentos independentes.

Material	Q/M (nC g ⁻¹)	Sinal
Ar (50 mL min ⁻¹)	- 0.0159±0.0009	-
Ar (5 mL min ⁻¹)	- 0.0131±0.0004	-
Vidro	+ 0.0034±0.0002	+
Alumínio	+ 0.0057±0.0007	+
Aço inoxidável	+ 0.0279±0.0017	+
Cobre	+ 0.0261±0.0011	+
Poliestireno	+ 0.0503±0.0099	+
Silicone	+ 0.0645±0.0018	+
PTFE ($\phi_i = 0.813$ mm)	+ 0.1364±0.0036	+
PTFE ($\phi_i = 1.321$ mm)	+ 0.1988±0.0098	+

Todos estes resultados apontam para uma estreita relação entre a eletrização da água e a posição dos materiais na ST. Para entender os

fundamentos da *eletrização por fluxo* de água, é preciso recordar que a partição^{11,44,88} de íons em interfaces sólido-líquido, e particularmente a adsorção preferencial^{120,121,122} de hidroxilas em interfaces hidrofóbicas-água, desempenham um papel importante na eletrização de materiais. Em superfícies hidrofóbicas, mas também em óxidos ou metais¹²³, íons hidroxilas são predominantemente adsorvidos na camada de Stern causando eletrização da superfície. Seguindo estes argumentos, a partição assimétrica de íons hidroxilas deve ser o principal mecanismo de eletrização da água sob fluxo e a diferença na magnitude da eletrização é devido à capacidade de cada material em adsorver mais ou menos íons $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$. Uma descrição esquemática do mecanismo proposto para a eletrização da água está mostrada na Figura 22a. Inicialmente, dentro do reservatório a quantidade de prótons e hidroxilas deve ser a mesma, mas ao fluir, íons hidroxilas são fortemente adsorvidos nas paredes dos tubos (camada de Stern, íons imóveis), deixando o volume restante de água com excesso de prótons (camada de Gouy-Chapman, íons móveis) livres para escoarem, resultando na carga líquida positiva medida pelo copo de Faraday.

Os resultados obtidos estão graficamente descritos na Figura 22b. Como dito anteriormente, todos os materiais conferem à água uma carga líquida positiva, com exceção do ar. A eletrização de água gotejante é conhecida desde o clássico experimento de Kelvin¹²⁴, chamado de *gerador eletrostático de Kelvin* ou *tempestade de Kelvin*. Muitos estudos relacionados foram publicados ao longo dos anos e os resultados são similares aos apresentados aqui. Tal como no experimento de Kelvin, água é espontaneamente eletrizada simplesmente ao cair através do ar. Por outro lado, os mecanismos dessa eletrização espontânea não são completamente compreendidos¹²⁵.

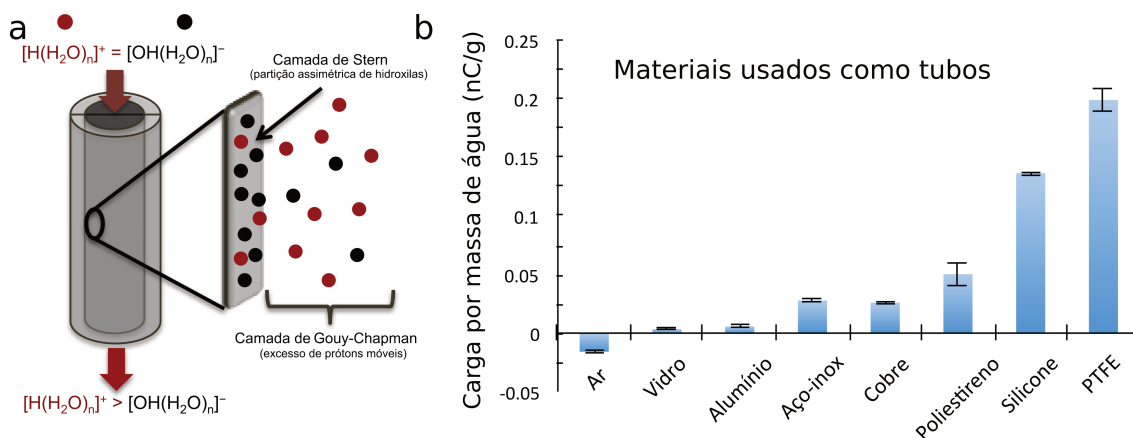


Figura 22. Mecanismo de eletrização da água sob fluxo. (a) Mecanismo proposto para a carga líquida positiva encontrada na água após o contato com diferentes materiais e (b) resumo dos dados encontrados na **Tabela 3**.

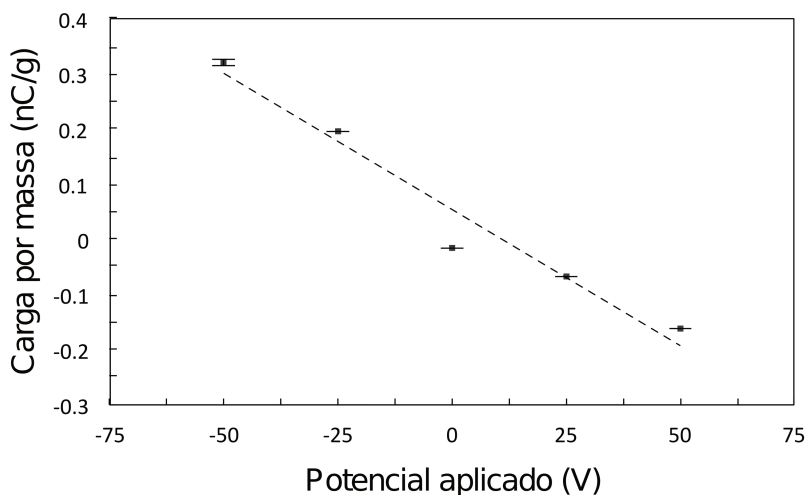


Figura 23. Influência de campos elétricos externos sobre a carga adquirida por água. Carga por massa de água coletada por um copo de Faraday após escoar através do ar sob a influência de potenciais elétricos externos.

A Figura 23 mostra os resultados da carga adquirida por água ao aplicar potencial DC no cilindro metálico usado inicialmente para prevenir os tubos de interferência externa. Potenciais negativos (positivos) aplicados ao cilindro conferem carga positiva (negativa) à água quando jorrada pelo ar. Este comportamento de eletrização foi recentemente descrito⁸⁹ e interpretado usando a definição de potencial eletroquímico³⁷, no qual a carga líquida é

devido à evaporação de íons de sinal oposto, de acordo com o sinal do potencial aplicado. Este experimento sugere ainda uma linearidade entre a carga elétrica adquirida por massa de água e o potencial externo aplicado, pelo menos dentro dos limites de medida.

3.6.4. Conclusão

Água deionizada não-eletroneutra foi reprodutivelmente obtida ao fluir através de vários tubos. Água com carga elétrica positiva é gerada após o contato com todos os materiais testados, mas os valores diferem de acordo com a posição do material na serie triboelétrica. Entretanto, água adquire carga elétrica negativa simplesmente ao atravessar o ar, que pode ser controlada ao aplicar campos elétricos externos.

Finalmente, estes resultados sugerem que a água líquida deveria ser posicionada no topo da série triboelétrica, entre ar e vidro. Além disso, líquidos como água devem ser úteis para a construção de séries triboelétricas robustas e confiáveis, uma vez que, a indefinição da área de contato real imposta pela rugosidade dos materiais em interfaces sólido-sólido é suprimida em interfaces sólido-líquido.

Capítulo 4: Coeficiente de Atrito e sua Dependência com a Triboeletrização

4.1. Introdução

Tribologia é o ramo da ciência que estuda a interação entre superfícies sob regimes deslizantes¹²⁶. A palavra tribologia foi cunhada por David Tabor e Peter Jost em 1966¹²⁷ (dois importantes cientistas nas áreas de atrito, lubrificantes e desgaste) e, como vimos anteriormente, o prefixo “*tribo*” deriva do grego e significa “*atrito*”. Semelhantemente à eletrização de materiais, a tribologia também tem sua origem no mundo antigo. O uso de lubrificantes é uma prática antiga e imagens egípcias datadas de 4 mil anos atrás mostram a aplicação de lubrificantes para reduzir o atrito envolvido no deslocamento de monumentos pesados¹²⁶.

A Leonardo Da Vinci (1452-1519), frequentemente chamado de pai da tribologia¹²⁸, credita-se as duas leis básicas do atrito: 1) que o atrito é independente da área de contato e 2) que o atrito é proporcional à carga aplicada. Por muitos anos, Da Vinci não levou crédito por seu trabalho já que não era seu costume publicar formalmente seus resultados. Quase 200 anos após Da Vinci, em 1699, Guillaume Amontons (1663-1705) redescobriu essas duas leis, entretanto, apenas em 1785, Charles Agostin Coulomb (1736-1806) refinou esses conceitos e a segunda lei do atrito, também chamada de lei de Amontons-Coulomb, foi formalizada como nós a conhecemos hoje e estabelece que a força de atrito é proporcional à força de compressão¹²⁹.

No período entre os trabalhos de Amontons e Coulomb, outro importante trabalho merece ser mencionado. Jean Théophile Désaguliers (1683-1744) conduziu experimentos que mostravam a adesão como

elemento importante nos processos de atrito. Entretanto, o conceito de adesão foi rejeitado pelos tribologistas da época porque, aparentemente, a hipótese de Désaguliers se opunha a um conceito já estabelecido, de que a força de atrito é independente da área da seção transversal enquanto que a força de adesão aumenta com a área de contato¹³⁰. Esta aparente contradição somente foi esclarecida ao empregar o conceito de *área de contato real*, ou seja, regiões constituídas de inúmeras junções de contato microscópicas que estão relacionadas à rugosidade dos materiais.

Em 1950, Bowden e Tabor¹³¹ deram uma explicação física as leis de atrito. Eles mostraram que a força de atrito é fortemente dependente da área de contato real e à medida que a força normal aumenta, aumentam as junções de contato (ou asperezas). Dessa forma, a ideia de que as interações de adesão fizessem parte complementar das forças de atrito, voltou a fazer sentido¹²⁸. Por outro lado, o fato de que a maioria das superfícies não continuam a aderir após a força normal ser retirada deu origem a um enorme ceticismo, embora essa observação possa ser explicada pela ruptura progressiva das junções de contato¹³⁰.

Desde então, o efeito da adesão sobre o atrito vem sendo profundamente explorado. Muitas evidências mostram que é necessário uma força extra para separar dois sólidos sob contato íntimo^{132,133} devido as forças de atração/adesão atuando entre as superfícies. Estudos nesta área resultaram em destacados trabalhos, capazes de medir diretamente as forças de van der Waals^{134,135} atuando entre superfícies e que deram origem ao famoso Aparelho de Forças de Superfície (do inglês, “*Surface Forces Apparatus (SFA)*”) desenvolvido por Tabor, Winterton e Israelachvili no começo da década de 1970.

4.1.1. Triboeletricidade x Atrito

Como vimos anteriormente, triboeletricidade é formada quando dois sólidos são esfregados mutuamente¹³⁶ resultando na formação de cargas em ambas as superfícies e, de acordo com a lei de Coulomb, espera-se que estas cargas contribuam para as interações eletrostáticas de longa distância entre as superfícies¹³⁷ de forma análoga à adesão. Assim, a atração entre superfícies eletrizadas com cargas de sinal oposto deveria exigir uma componente de força adicional à força de atrito ao deslizar um sólido sobre o outro, como esperado a partir da lei de Amontons^{138, 139}. Surpreendentemente, o efeito da triboeletricidade sobre o coeficiente de atrito ainda não foi demonstrado para sólidos dielétricos sob condições bem definidas, embora muitos autores tenham levantado essa possibilidade. Provavelmente, a maior dificuldade em executar experimentos que relacionem esses dois campos seja a lacuna em entender os mecanismos e padrões eletrostáticos de eletrização de isolantes em escala molecular^{75,80}. Recentemente tornou-se possível preparar superfícies poliméricas eletricamente carregadas e macroscopicamente estáveis¹⁴⁰ convenientes para determinar o efeito de cargas elétricas sobre o coeficiente de atrito.

O efeito da triboeletricidade sobre os coeficientes de atrito foi previamente demonstrado, usando filmes revestidos com monocamadas auto-organizadas¹⁴¹, eletrodos¹⁴² e esferas de aço¹⁴³. O efeito de campos AC ou DC sobre os ângulos de atrito de aço sobre PZT (titanato zirconato de chumbo) também foi observado por Seto¹⁴⁴ que encontrou efeitos iguais com eletrodos positivos e negativos. Poderosas forças eletrostáticas são muitas vezes observadas entre dielétricos eletrizados que também deverão ter efeito sobre os coeficientes de atrito, mas que até o presente momento, só tem sido

demonstrado de forma indireta na literatura: cristais macroscópicos foram formados por auto-ordenamento de esferas de polímero eletrizado por contato¹⁴⁵ e a força aplicada sobre fios têxteis mostra dependência da natureza e da capacidade de eletrização de segmentos deslizantes¹⁴⁶. Nakayama¹⁴⁷ riscou alumina sinterizada, vidro, Si₃N₄ e PTFE com uma ponta de diamante, encontrando alterações simultâneas, no potencial eletrostático e na força de atrito. Entretanto, correlações simples não foram observadas e o PTFE mostra padrões de voltagem-atrito complexos.

Os modelos e mecanismos descritos na literatura para o atrito e desgaste raramente mencionam efeitos de triboeletrização, que são sempre observados quando dois sólidos estão em contato mútuo e não têm sido considerados em uma recente e detalhada análise experimental-teórica¹⁴⁸. Trabalho clássico da validação da lei de Amontons, atribui o efeito do aumento das forças normais sobre o atrito à deformação plástica das protuberâncias da superfície que aumentam a área de contato real da interface¹⁴⁹. Outro trabalho clássico, demonstra a transferência de massa entre a superfície PTFE e outros sólidos sob regimes deslizantes, que considera como sendo o fator decisivo na diminuição dos coeficientes de atrito¹⁵⁰, mas não considera efeitos de eletrização. Trabalhos recentes sobre atrito reconhecem uma série de contribuições de superfície (incluindo camadas adsorvidas¹⁵¹), morfologia, ambiente, geometria¹⁵² e outros fatores sobre os coeficientes de atrito.

Um enorme progresso foi obtido nessa direção, com a introdução de técnicas de varreduras por sonda que levaram a uma melhor compreensão ao relacionar características moleculares de superfície com os coeficientes de atrito, em nanoescala^{133,153}. Para conseguir controlar o estado elétrico das superfícies, estes trabalhos são frequentemente realizados em amostras

imersas em soluções aquosas, adequadas do ponto de vista fundamental mas não relevantes para superfícies de isolantes secos. Assim, estes resultados não fornecem informações diretas do estado elétrico das superfícies que são susceptíveis a serem mais ou menos eletrizadas enquanto as medidas de atrito vão sendo realizadas, mesmo em nanocompósitos¹⁵⁴ e outros sistemas especialmente concebidos para aplicações tribológicas. Um recente e cuidadoso trabalho nesta área, encerra com algumas questões e apresenta o seguinte problema: “Quais são os mecanismos do fenômeno de eletrização, do aprisionamento-liberação das cargas e do movimento de cargas? Isto está relacionado com as tensões no material sob pressão ou durante o atrito¹⁵⁵?

Esta situação indesejada pode ser compreendida considerando o conhecimento atual da eletrização por contato e a formação de tribo cargas em escala molecular⁷⁵. Isso foi expressado por Ireland¹⁵⁶ nesta frase: “O principal obstáculo para a inclusão da triboeletrização por deslizamento em nosso modelo é a misteriosa e complexa natureza deste processo”. Muitos autores tem revisitado este tópico^{10,75}, apontando para questões em aberto e diferentes pontos de vista sobre a natureza dos portadores de carga, incluindo conclusões conflitantes sobre a importância relativa de íons ou elétrons.

Felizmente, grande progresso têm sido alcançado nos últimos anos. O trabalho desenvolvido em parte desta tese¹⁴⁰, discutido no Capítulo 3, mostrou claramente a formação de complexos padrões macroscópicos de carga elétrica em superfícies poliméricas atritadas, contrapondo a frequente ideia^{77, 157}, presumida a partir das séries triboelétricas, de que a triboeletrização gerava uma eletrização uniforme. Está claro agora que o atrito entre dois polímeros ou polímero e vidro causa a formação de domínios segregados de carga elétrica positiva e negativa em ambas as

superfícies, ainda que a carga líquida em cada sólido não seja zero. Além disso, a triboeletrização de PTFE com PE produz íons positivos derivados da transformação mecanoquímica de cadeias de PE enquanto que íons negativos derivam de PTFE¹⁴⁰. Ambos os tipos de íons são seletivamente extraídos pela lavagem com solventes comuns e isto é agora a base de uma técnica simples mas eficaz para controlar a eletrização de dielétricos. Neste capítulo, resultados indicam que as interações eletrostáticas tem uma contribuição marcante nas forças de atrito e podem abrir um novo caminho para técnicas de controle e lubrificação de superfícies.

4.2. Objetivos

Alguns dos resultados apresentados no Capítulo 3, mostraram que o deslizamento de vidro sobre PTFE produz regiões com potencial elétrico altamente negativo e com gradientes de potencial menores que outros pares de materiais. Além disso, o tempo de meia-vida desses potenciais chega a ser de alguns dias, de modo que amostras podem ser preparadas, ter seus potenciais eletrostáticos mapeados e serem selecionadas para utilização posterior como superfícies eletricamente carregadas e bem definidas. Neste capítulo, tais superfícies foram utilizadas para medir a dependência de vários tipos de coeficientes de atrito com o potencial eletrostático, pela primeira vez.

4.3. Experimental

Preparação das amostras. Placas de politetrafluoretileno (PTFE, 1mm de espessura) vendidas comercialmente para uso técnico foram lavadas com água e imersas em etanol por 2 horas antes dos experimentos de triboeletrização. Esferas de vidro de precisão (tipo P, 2,5 mm de diâmetro, Sigmund Lindner) foram lavadas com etanol em Soxhlet por 2 horas.

Silanização. A modificação das esferas de vidro por silanização foi feita pela imersão das esferas de vidro em uma solução de alcoolato de sódio (NaOH/H₂O/etanol) 1:2:2 (m/m) por 60 minutos, seguido pelo enxágue com etanol e secagem em estufa a 65°C por 12 horas. Após o tempo de secagem, as esferas foram imersas em uma solução alcoólica de 10% (m/m) de trimetilclorosilano (Me₃Si-Cl) por 8 horas, enxaguadas com etanol, secas e reservadas em um dessecador. Um resultado comparativo está na Figura 24, mostrando o aumento no ângulo de água com uma superfície de vidro.

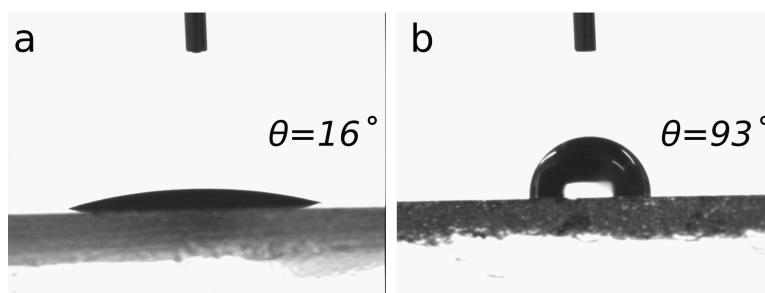


Figura 24. Silanização de vidro com Me_3SiCl . Imagens de (a) vidro comum e (b) vidro silanizado com uma gota de 5 μL de água deionizada. Os ângulos de contato θ estão indicados em cada figura.

Técnicas de triboeletrização. Foram usados dois procedimentos de triboeletrização: (a) peças quadradas ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) de PTFE foram montadas sobre um suporte de alumínio e esfregadas³⁵ com vidro (*soda-lime*) ou feltro de lã ($14 \times 14 \text{ cm}^2$) com pressão ajustada para $1,0 \pm 0,15 \text{ kPa}$, deslizado por 4 cm a uma velocidade de 1 cm s^{-1} ; (b) PTFE ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) montado sobre uma placa de alumínio foi alocado sobre uma mesa de agitação biaxial com 2 g de esferas de vidro distribuídos sobre sua superfície e agitados durante 5 horas, a 5 Hz de frequência circular e 10 mm de amplitude.

Medidas de atrito macroscópicas. Coeficiente de Resistência de Rolamento (*CoRR*) foi obtido segundo a norma ASTM G194-08¹⁵⁸. Esferas de vidro de precisão foram posicionadas a uma altura de $h = 1,25 \text{ mm}$ sobre uma rampa de alumínio polida com ângulo de inclinação $\theta = 10^\circ$ e em seguida soltas a rolar sobre uma superfície plana de PTFE triboeletrizada. A distância d percorrida por cada esfera foi medida com um paquímetro de precisão ($\pm 0,05 \text{ mm}$, Mitutoyo) e os *CoRRs* foram calculados como a razão de h/d (ver Figura 25). Todos os experimentos foram realizados sobre uma mesa de nivelamento (micro-g 63-552, TMC).

Pela lei de conservação de energia, a energia do ponto A no alto da rampa da Figura 25 é igual a energia em B . Então, a energia potencial em A é igual a energia cinética em B :

$$mgh = \frac{1}{2}mv_b^2 \text{ e } v_b = \sqrt{2gh} \quad (11)$$

Ao rolar sobre o plano de B até C , a esfera tem uma velocidade inicial v_b e uma desaceleração a . Dessa forma, usando a equação de Torricelli obtemos:

$$v_c^2 - v_b^2 = -2ad \rightarrow 0 - v_b^2 = -2ad \rightarrow v_b = \sqrt{2ad} \quad (12)$$

Assim, a desaceleração da esfera devido à resistência imposta pelo rolamento é calculada substituindo (3) em (2) e obtendo:

$$a = \frac{gh}{d} \quad (13)$$

Se a força de atrito é $F_a = ma = m(\frac{gh}{d})$ e a força de resistência de rolamento $F_R = \mu_{CoRR}W = \mu_{CoRR}mg$ então:

$$\mu_{CoRR}mg = \frac{mgh}{d} \quad (14)$$

e finalmente, o coeficiente de resistência de rolamento^{158,159} μ_{CoRR} pode ser expressado por:

$$\mu_{CoRR} = \frac{h}{d} \quad (15)$$

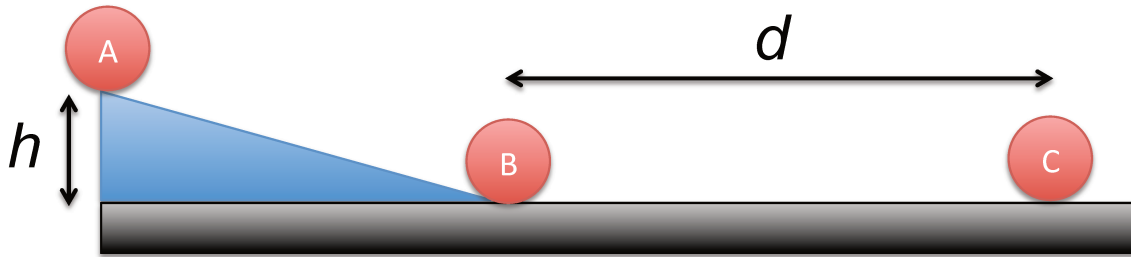


Figura 25. Determinação do coeficiente de resistência de rolamento (CoRR). Esquema mostrando uma esfera no topo A de uma rampa de altura h chegando no ponto B e rolando sobre uma superfície plana percorrendo uma distância d até chegar no ponto C .

Medidas do ângulo de atrito e os coeficientes de atrito estático foram calculados usando um plano inclinado construído pela Mecânica Fina do Instituto de Química da Unicamp. PTFE eletricamente descarregado foi alocado sobre uma placa de alumínio e 30 pellets de PE foram aleatoriamente distribuídos sobre sua superfície. Todo o conjunto foi agitado sobre uma mesa oscilante por 5 minutos e então fixado sobre o eixo móvel do plano inclinado. Este eixo foi então gradualmente inclinado em passos de 5° e o número de pellets deslizados em cada ângulo computado. Somente trinta pellets foram usados em cada uma das corridas para evitar interferência mútua no deslizamento mas esse número é insuficiente para produzir resultados estatísticos confiáveis. Por essa razão, estes experimentos foram repetidos pelo menos treze vezes. Os passos de agitação, bem como as medidas de ângulo de atrito foram gravados em vídeo para documentar que os pellets deslizam e não rolam durante estes experimentos.

O ângulo de atrito pode ser visualizado a partir do esquema ilustrado na Figura 26. A força de atrito F_A é igual ao coeficiente de atrito estático μ multiplicado pela força normal F_N . Quanto o bloco está na iminência de deslizar, a força de atrito também igual a força peso multiplicado pelo seno do ângulo de inclinação, ao igualar as forças e fazendo simples operações, temos que o coeficiente de atrito estático de um objeto sobre um plano inclinado é dado pela tangente do ângulo de inclinação.

$$F_A = \mu F_N \quad (16)$$

$$mg \sin \theta = \mu (mg \cos \theta) \quad (17)$$

$$\mu = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \tan \theta \quad (18)$$

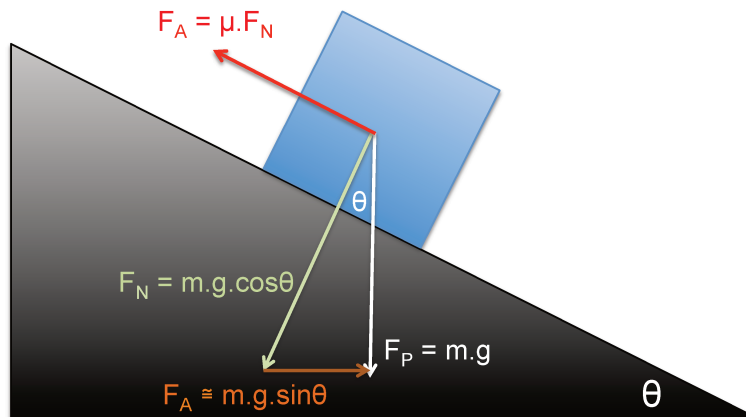


Figura 26. Determinação do ângulo de atrito. Esquema mostrando o balanço de forças para um bloco de massa m sobre um plano inclinado com ângulo θ . Quando o bloco está na iminência de deslizar, a força de atrito é igual a componente vetorial da força peso em x .

Medidas de atrito microscópicas. Microscopia de Força Lateral (LFM) foi realizada em PTFE (5x5 mm²) cortado com uma lâmina de aço inoxidável, imerso em etanol por 2 horas, seco ao ar livre e varrido em modo contato. Um microscópio de força atômica (SPM-9600, Shimadzu) foi utilizado com uma ponteira de nitreto de silício revestida na parte traseira com ouro/crômio (OMCL-TR800PSA-1, frequência de ressonância e constante de mola nominais de 19 kHz e 0,10 N m⁻¹, respectivamente). Todo o sistema se encontra dentro de uma câmara ambiental capaz de controlar a temperatura (25±1°C) e umidade relativa (50±1%). Curvas de força distância ($f-d$) entre a ponteira e uma amostra incompressível (wafer de silício, Ted Pella) foram usadas para determinar a sensibilidade da deflexão normal, definida como a inclinação da curva $f-d$ após a ponteira tocar a superfície¹⁶⁰ enquanto que a constante de mola foi calibrada pelo método de Sader^{161,162}. Imagens de topografia e de força lateral (512x512 pixels) foram obtidas simultaneamente a uma frequência de 0,5 Hz e ângulo de 90° com relação a direção do eixo longitudinal do cantilever, enquanto que a força normal foi

mantida constante a 12 nN. Calibração das forças laterais foi feita a partir do *método da cunha*^{56,57}.

Calibração das forças laterais: o método da cunha. Para a calibração, uma amostra padrão (2D200 XY – Standard, Nanosensors) foi varrida em modo contato a 90° sobre diferentes cargas (forças normais). A amostra padrão consiste de uma rede bidimensional de pirâmides quadradas invertidas com 200 nm de lado, ângulo da parede lateral de $\theta=54,7^\circ$ e gravado em um chip de silício. Para os cálculos⁵⁶, dois parâmetros são extraídos de cada linha de varredura, a metade do comprimento do loop do sinal $W(L)$ e o deslocamento do loop do sinal $\Delta(L)$ ^{§§}. A Figura 27 mostra um resumo dos cálculos e procedimentos para o método da cunha varrendo a amostra padrão com a mesma ponteira usada nas medidas de LFM (OMCL-TR800PSA-1). O fator de calibração α necessário para converter o sinal de deflexão lateral (Volts) em unidades de força (Newtons) é 530 nN/V para o ângulo positivo e 540 nN/V para o ângulo negativo.

§§ Do inglês, *half-width friction loop $W(L)$ and the offset friction loop $\Delta(L)$.*

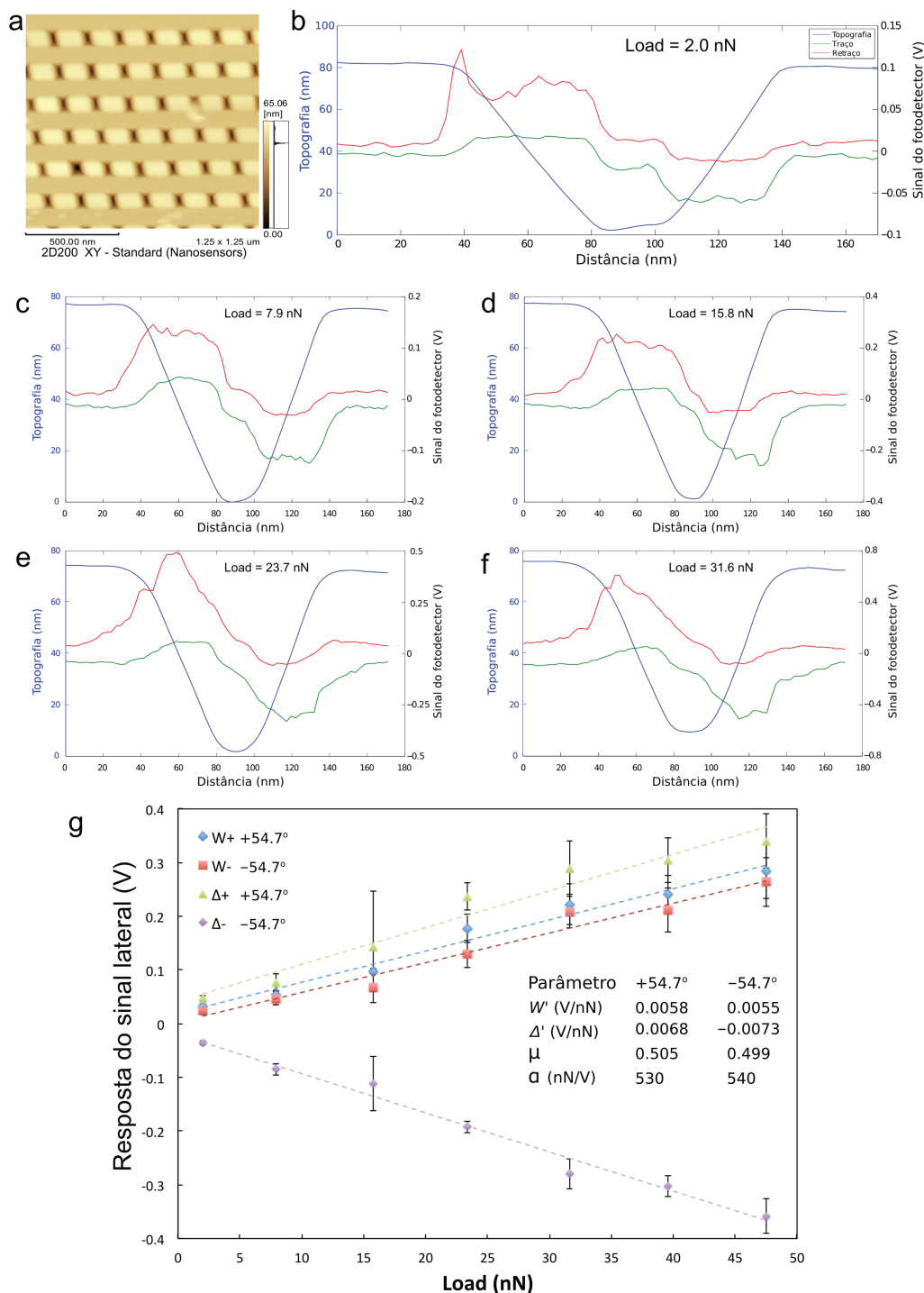


Figura 27. Calibração de LFM pelo método da cunha. (a) Topografia da amostra 2D200 XY – Standard e (b-f) loop do sinal lateral (e topografia) como função da distância para a varredura de uma linha sob diferentes loads (força normal). A metade do comprimento do loop do sinal W e o deslocamento do loop do sinal Δ como função da força normal assim como os coeficientes de atrito μ e o fator de calibração para cada curva ($\theta=+54.7^\circ$ e $\theta=-54.7^\circ$) são mostrados em (g). As barras de erro correspondem ao desvio padrão de pelo menos quatro linhas de varredura.

Dimensão fractal (D) de perfis das linhas e da superfície das imagens de topografia e de força lateral foram calculadas a partir do método de contagem de caixas^{***}: pelo Fraclab (versão 2.0, INRIA-Saclay) toolbox disponível para o Matlab (versão 7.12.0.635/R2011a) ou usando o software de domínio público ImageJ (versão 1.440)¹⁶³.

Microscopia de Força Kelvin (KFM). Medidas de KFM foram feitas em PTFE (5x5 mm²) utilizando um microscópio de varredura por sonda (SPM-9600, Shimadzu) e uma ponta de silício (EFM-20, Nanoworld) com frequência de ressonância e constante de força nominais iguais a 79 kHz e 2,6 N/m, respectivamente. Imagens de topografia e potencial foram obtidas simultaneamente. O sistema de varredura fica dentro de uma câmara ambiental que permite o controle da temperatura e da umidade relativa em torno da amostra do potencial elétrico durante a varredura. As imagens foram adquiridas sob 25° C e 50% de UR.

Medidas de potencial eletrostático e de carga. O aparato para medidas de potencial eletrostático e de carga elétrica está descrito na seção experimental do capítulo 3.

^{***} Do inglês, *box counting method*.

4.4. Resultados e Discussão

Quatro conjuntos de experimentos são descritos aqui e compreendem os dados de atritos de rolamento^{164,165} e de deslizamento. O primeiro conjunto mostra que o atrito de rolamento de esferas de vidro aumenta com o potencial eletrostático de PTFE. Uma placa de PTFE foi eletrizada ao esfregar uma placa de vidro sobre sua superfície repetidas vezes, produzindo regiões com potencial eletrostático entre 0 e -3300 V, como mostrado na Figura 28(a). Esferas de vidro neutras rapidamente param ao rolar sobre PTFE triboeletrizado, movendo-se por apenas uma fração da distância do que quando percorrem PTFE não-eletrizado, mostrando que a eletrização da superfície introduz um poderoso mecanismo de dissipação de energia. No amplamente utilizado, teste para avaliação do atrito de rolamento, o coeficiente de resistência de rolamento (CoRR) de esferas de vidro foi medido e está mostrado na Figura 28(b), como função da média do potencial em cada placa. O CoRR aumenta muitas vezes em PTFE eletrizado, dentro de uma faixa de potencial que pode ser facilmente alcançada ao esfregar este polímero com vidro ou outros materiais comuns.

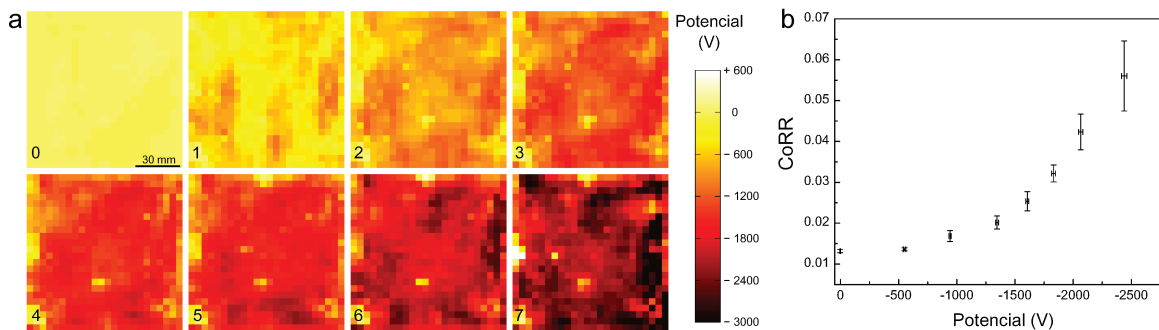


Figura 28. Determinação do CoRR de esferas de vidro rolando sobre a superfície de PTFE triboeletrizado. (a) Potencial eletrostático de cada amostra usada e (b) CoRR versus média do potencial eletrostático de PTFE triboeletrizado. Barras de erro vertical correspondem ao desvio padrão de dez replicatas enquanto que as barras de erro horizontal são os desvios padrão da média do potencial para todos os pixels em cada amostra.

Um novo conjunto de esferas de vidro de precisão foi silanizado com trimetilcloro silano (Me_3SiCl) e o CoRR sobre PTFE triboeletrizado foi determinado como visto na Figura 29. O potencial eletrostático da primeira placa de PTFE (Figura 29(a)) é muito próximo de zero volts (0 V) e o CoRR das esferas de vidro normal e vidro silanizado têm praticamente o mesmo valor $\mu_{\text{CoRR}} = 0.013$. A medida que as placas de PTFE vão sendo triboeletrizadas os valores de CoRR para as esferas normais e para esferas silanizadas vão se distanciando. O CoRR para as esferas sinalizadas continua oscilando em torno de 0.013 enquanto que para as esferas normais o CoRR chega quase a dobrar sobre PTFE a -1550 V. A silanização promove um aumento acentuado da hidrofobicidade em superfícies contendo silício ou óxido de silício¹⁶⁶. Particularmente, silanizar vidro com Me_3SiCl chega a aumentar o ângulo de contato entre a superfície e água deionizada a valores em torno de 90 graus¹⁶⁷, como visto na Figura 24. Desconsiderando o efeito de ganho de massa pela sinalização (desprezível quando comparado com a massa total das esferas) as esferas normais e as esferas silanizadas diferem basicamente em hidrofobicidade.

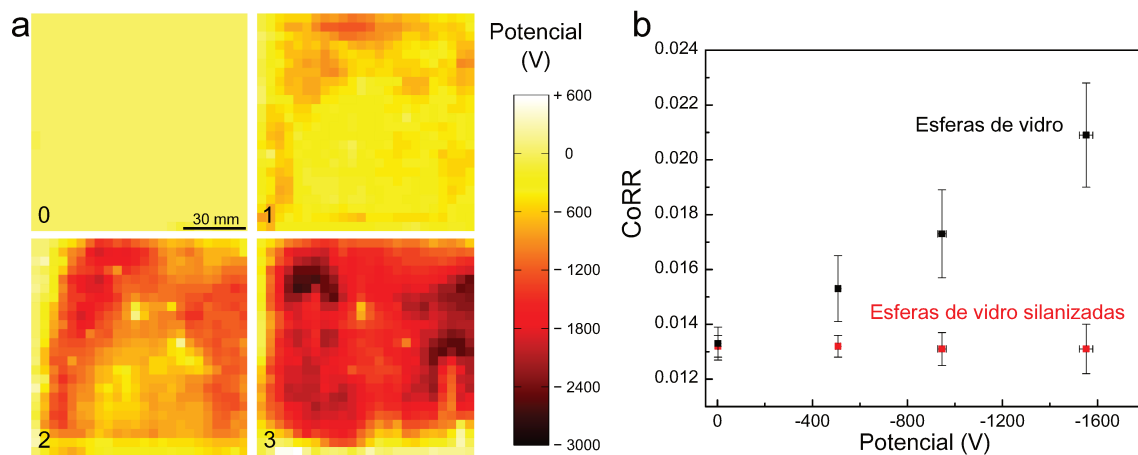


Figura 29. Determinação do CoRR de esferas de vidro silanizadas sobre PTFE triboeletrizado. (a) Potencial eletrostático de cada amostra usada e (b) CoRR versus media do potencial eletrostático de PTFE.

Em um experimento relacionado, esferas de vidro eletricamente descarregadas foram distribuídas sobre a superfície de PTFE também eletricamente descarregado e agitados continuamente em uma mesa de movimento biaxial. No início, as esferas movem-se em movimentos independentes com relação à posição inicial mas com o passar do tempo, vão cada vez mais tendo seus movimentos restringidos a certas posições até que formam conglomerados e efetivamente param. A Figura 30 e a Figura 31 mostram três somas de imagens obtidas em diferentes tempos, do começo ao final do experimento. Inicialmente, a imagem soma mostra poucas superposições (observadas pelo número de regiões em amarelo) mas que aumenta sucessivamente durante o experimento até que no final a superposição é facilmente observada, mostrando que as esferas são desaceleradas e imobilizadas. Uma fotografia das esferas no final do experimento também é mostrada, juntamente com os mapas de potencial eletrostático, um obtido ao varrer as esferas de vidro sobre o PTFE e outro adquirido após remover as esferas vertendo-as rapidamente em um copo de Faraday. Fica bastante claro que as áreas onde há acúmulo de esferas no PTFE são fortemente negativas enquanto que as esferas em si têm carga oposta, de modo que o cancelamento de cargas gera um mapa eletrostático do conjunto (esferas sobre PTFE) próximo da neutralidade elétrica. De fato, uma medida direta da carga elétrica foi feita ao coletar as esferas de vidro em um copo de Faraday e mediu uma carga positiva de $+5,56 \pm 0,02$ nC/g.

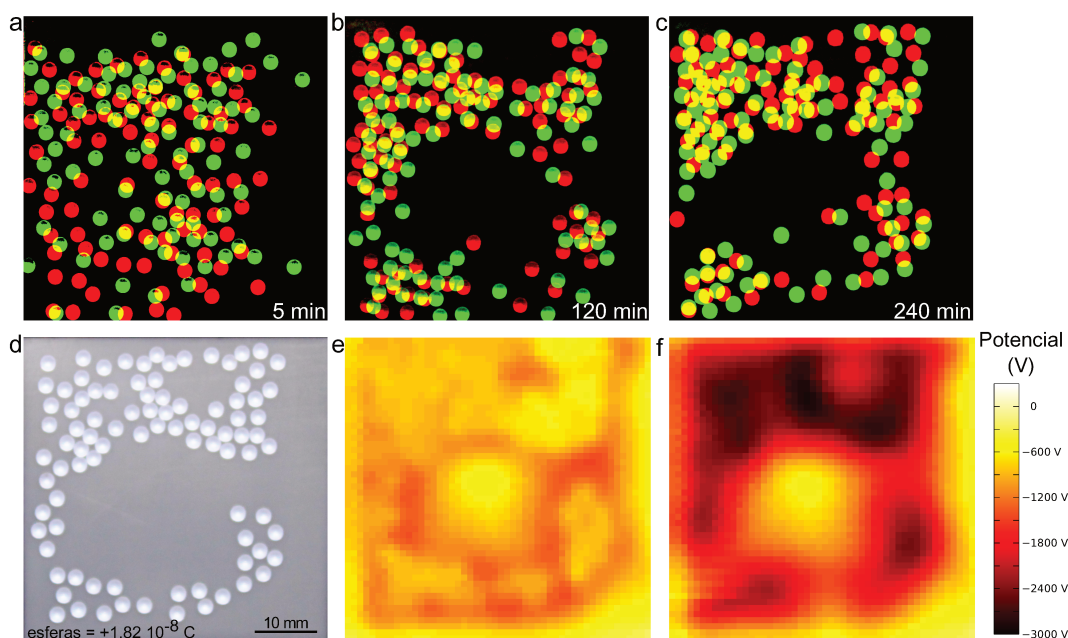


Figura 30. Triboeletrização de PTFE com esferas de vidro. (a), (b) e (c) são imagens da soma de dois quadros subsequentes (1 s de diferença) no qual as esferas do primeiro quadro são coloridas (via ImageJ 1.44o) de vermelho e no segundo quadro são coloridas de verde enquanto que as regiões em amarelo resultam de superposição de partículas em dois quadros consecutivos, revelando uma desaceleração ou imobilização das partículas. (d) Fotografia das esferas de vidro sobre PTFE após 300 minutos de agitação e (e) seu respectivo mapa de potencial eletrostático, onde as áreas cobertas de esferas são menos negativas que as áreas menos recobertas. O mapa de potencial eletrostático mostrado em (f) foi obtido ao varrer novamente o PTFE mas após a remoção das esferas de vidro mostrando que as regiões onde estavam as esferas têm potencial fortemente negativo (< -3 kV).

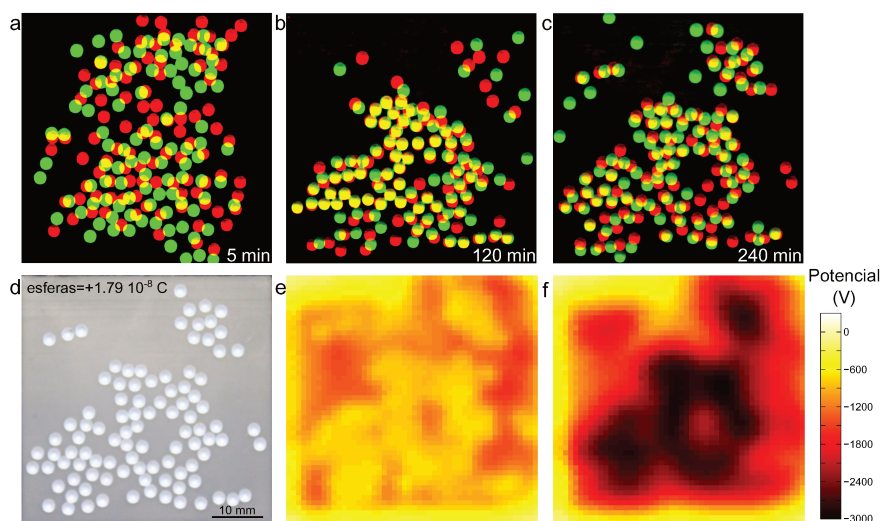


Figura 31. Triboeletrização de PTFE com esferas de vidro. Replicata do experimento mostrado na **Figura 30** mostrando que a formação dos conglomerados é aleatória e podem assumir diferentes padrões.

O efeito da eletrização sobre o atrito de deslizamento, foi determinado ao medir o ângulo de atrito estático de pellets de polietileno (PE) triboeletrizados sobre PTFE, calculando coeficiente de atrito estático $\mu_s = \tan \theta^{18}$, mostrado na Figura 32. Antes da agitação, os ângulos de atrito oscilam em torno de 40° mas se espalham para valores bem maiores e também para valores mais baixos após a triboeletrização. Os mapas de potencial eletrostático de PTFE da Figura 32 mostram que a remoção dos pellets de PE da superfície do PTFE aumenta os valores de potencial negativo revelando um comportamento muito similar ao que ocorre no conjunto esferas de vidro/PTFE. Além disso, alguns pellets não deslizam nem em ângulos de 90° ou mesmo virando a placa de PTFE de ponta-cabeça, indicando um coeficiente de atrito muitíssimo alto ao passo que $\tan 90^\circ$ é indeterminado.

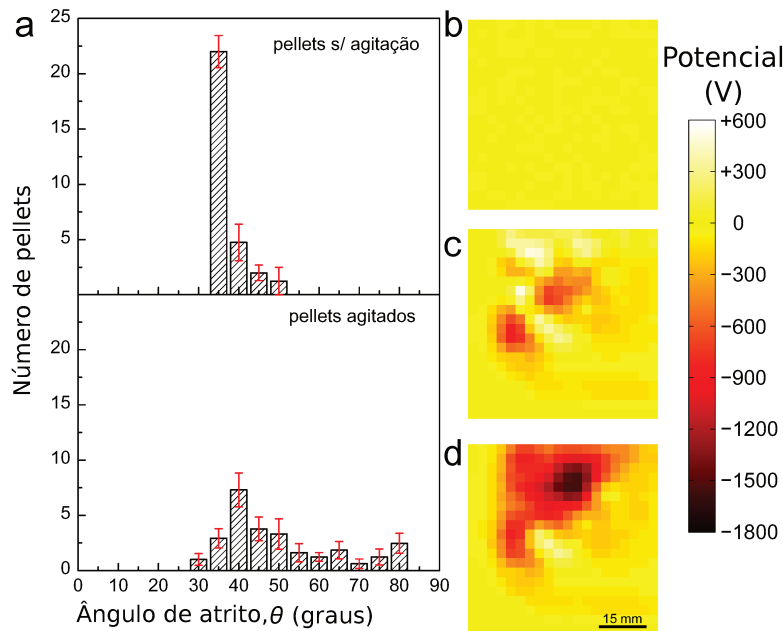


Figura 32. Efeito da triboeletrização sobre os ângulos de atrito de PE sobre PTFE. (a) Medidas de controle usando pellets não agitados (topo) e a distribuição dos valores obtidos pelo cálculo da média do resultado de 13 ensaios usando 30 pellets em cada um (base). Mapas de potencial eletrostático de: (b) pellets de PE sobre PTFE limpo antes da agitação, (c) pellets agitados por 5 minutos e (d) PTFE após a remoção dos pellets de PE. Barras de erro são os desvios da média.

Estes resultados macroscópicos levam-nos a considerar o quanto medidas de microscopia de força lateral (LFM)¹⁶⁸ podem ser afetadas pela carga eletrostática. Esta técnica vem sendo extensivamente usada na investigação do atrito de interfaces com alta resolução espacial e tem atraído a atenção de pesquisadores destacados, interessados em procedimentos de calibração^{54,53,56,57,58,59,60,} e efeitos de carga sobre o atrito em amostras imersas em solução¹⁴¹.

Para verificar o efeito da eletricidade estática sobre o atrito na escala nanométrica, amostras de PTFE foram triboeletrizadas com vidro varridas no modo de força lateral do microscópio de força atômica. A Figura 33 mostra que a força lateral é muito pequena em PTFE neutro mas aumenta muito quando a superfície está triboeletrizada. A rugosidade do sinal de força lateral vs distância na Figura 33(c) é também muito maior para a amostra eletrizada. A dimensão fractal D das imagens da Figura 33 foi calculada e está mostrada na Figura 34. O valor de D nas imagens de LFM é $1,69 \pm 0.04$ enquanto que as imagens de topografia têm dimensão fractal consideravelmente menor, $1,53 \pm 0.04$. Isto pode ser comparado com dados extraídos de imagens de microscopia de força kelvin (KFM) de superfícies poliméricas¹⁶⁹ e como pode ser visto na Figura 35, a imagem de KFM de PTFE tem $D = 1,67 \pm 0.05$. A dimensão fractal dos mapas de força lateral (LFM) e de potencial elétrico (KFM) tem praticamente o mesmo valor e esta similaridade pode ser entendida ao considerar que são interdependentes e têm a mesma origem: gradientes de carga elétrica na superfície influenciam tanto o potencial eletrostático quanto o coeficiente de atrito da superfície. Incidentalmente, as imagens de topografia de AFM mostram que a superfície é modificada durante o processo de triboeletrização por atrito, evidenciado

pelo aumento nos gradientes de topografia e pela formação de listras nas imagens, enquanto que a dimensão fractal não é alterada.

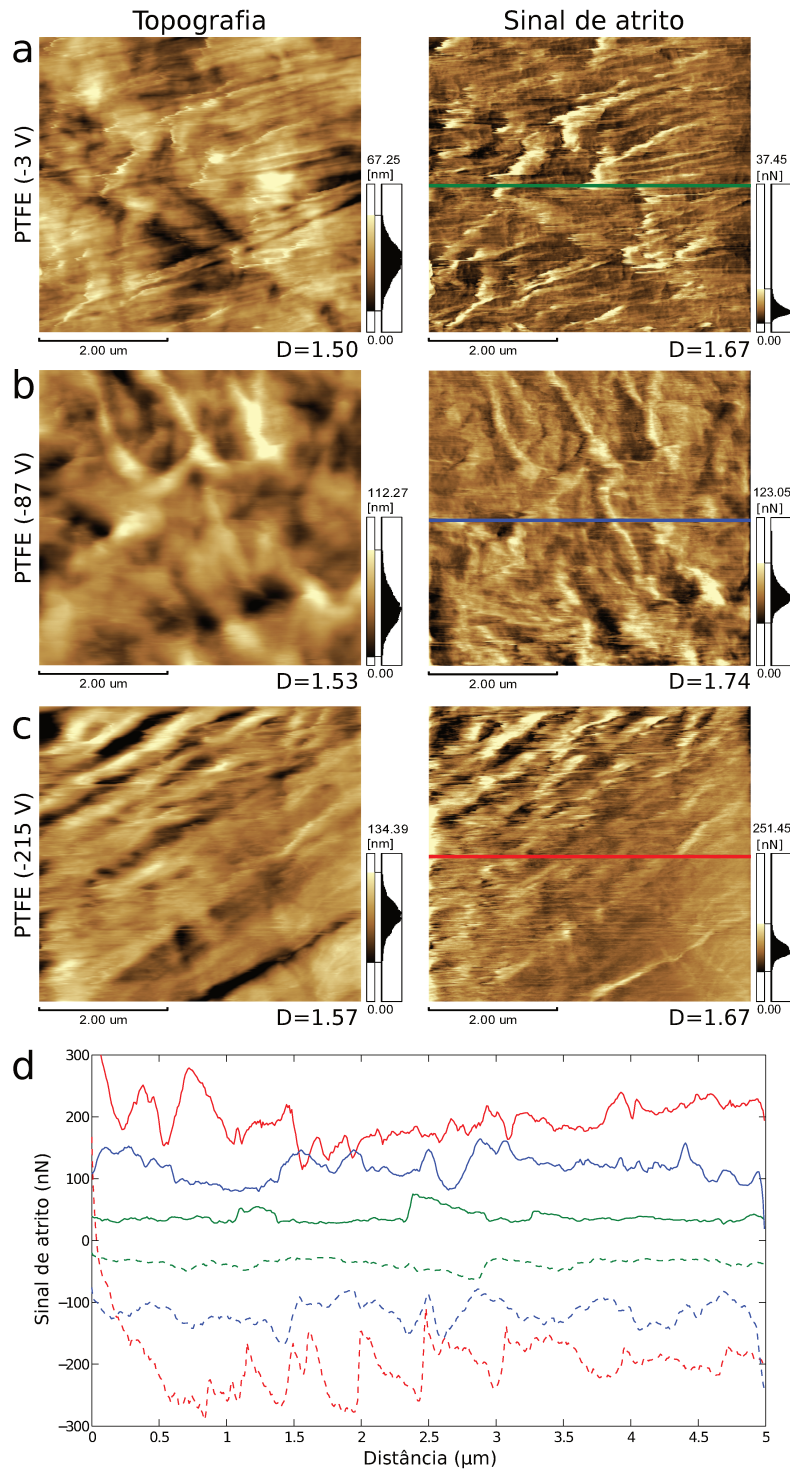


Figura 33. Microscopia de Força Lateral (LFM) em PTFE. Imagens de topografia e força lateral de PTFE (a) descarregado e (b),(c) triboeletrizado. O loop do sinal de atrito destacado em cada uma das imagens de LFM esta mostrado em (d).

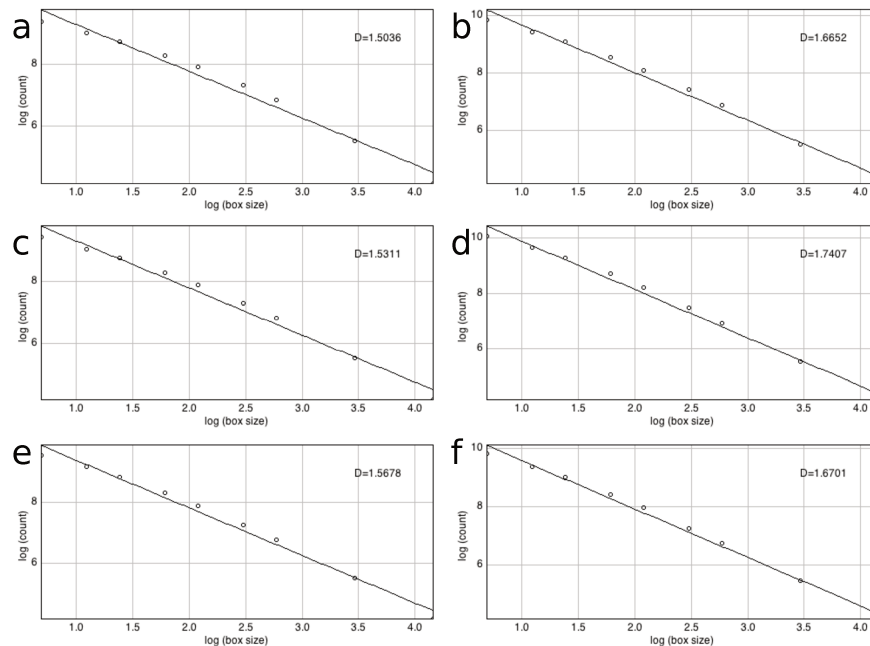


Figura 34. Dimensão fractal pelo método de contagem de caixas. Dimensão fractal D da topografia (esquerda) e de LFM (direita) calculado a partir das imagens da **Figura 33** para PTFE com (a-b) -3 V, (c-d) -87 V e (e-f) -215 V.

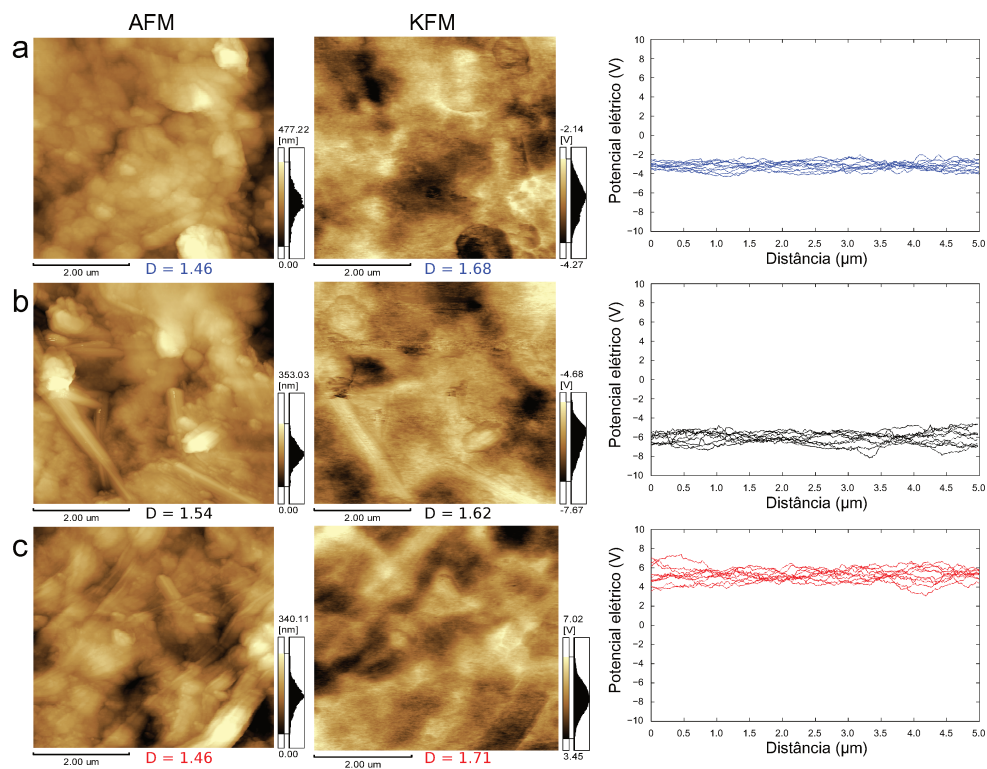


Figura 35. Microscopia de Força Kelvin (KFM) em PTFE. Imagens de topografia e potencial elétrico de PTFE (a) descarregado e (b),(c) triboeletrizado. Potencial elétrico vs. distância de dez linhas em cada imagem está mostrado a direita.

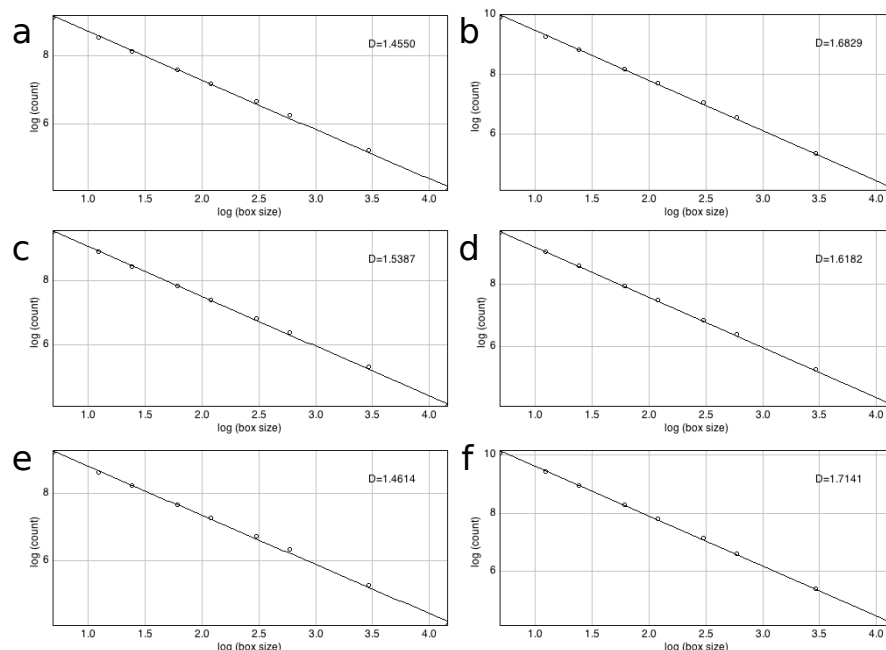


Figura 36. Dimensão fractal pelo método de contagem de caixas. Dimensão fractal D da topografia (esquerda) e de KFM (direita) calculado a partir das imagens da **Figura 35** para PTFE com (a-b) neutro, (c-d) positivo e (e-f) negativo.

Os resultados apresentados neste capítulo fornecem dados diretos e quantitativos que mostram que a triboeletrização tem uma contribuição marcante no coeficiente de atrito de superfícies de isolantes, pelo menos no caso dos materiais usados neste trabalho. Isto responde à uma importante questão ainda em aberto da literatura (“Qual é a parte quantitativa das forças eletrostáticas nas forças de superfície quando comparada a outras contribuições?”¹⁵⁵), uma vez que os coeficientes de atrito em superfícies de polímeros eletrizados são muitas vezes maiores que na ausência de carga.

O atrito é um exemplo de força não-conservativa, ou seja, a energia de um sistema sob abrasão não pode ser armazenada e tem que ser dissipada. Idealmente, o contato de rolamento não deveria oferecer resistência ao movimento, mas na realidade a energia pode ser dissipada de várias maneiras¹⁷⁰. As fontes de dissipação de energia mais comuns no rolamento

são: aquelas que surgem através do micro-deslizamento e atrito na interface, devido à deformação plástica do material¹⁶⁴, adesão¹⁶⁵, forças capilares e as causadas pela rugosidade¹⁷¹ da superfície de rolamento, essas últimas relacionadas ao aumento da área de contato real. Entretanto, um aumento tão acentuado no coeficiente de resistência de rolamento, para um mesmo conjunto de esferas e nas mesmas condições de umidade relativa e temperatura descarta vários desses mecanismos de dissipação.

O efeito da eletrização do PTFE sobre os coeficientes de atrito de rolamento de esferas de vidro pode ser entendido considerando o seguinte raciocínio: ao aproximar e tocar a superfície de PTFE, as esferas de vidro adquirem potencial positivo devido à resposta do filme de água adsorvido ao potencial negativo gerado pela superfície de PTFE. Esse efeito ser entendido ao analisar a equação de potencial eletroquímico para os íons H^+ e OH^- presentes na camada de água adsorvida no qual, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i + z_i F V$ requer que a concentração de H^+ aumente sob um potencial negativo. Dessa forma, a superfície negativa de PTFE é comprimida pela esfera com carga positiva. Além disso, a inércia das esferas rolantes transfere carga positiva formada perto do PTFE para uma região distante da superfície de PTFE e sob um potencial negativo menor, no qual a concentração de H^+ é reequilibrada em contato com a atmosfera. Como resultado, a esfera seleciona e bombeia íons de um ponto para outro, exercendo um processo dissipativo de transferência de massa contribuindo para aumentar a força de atrito que diminui o rolamento das esferas.

A eletrização das esferas e seu efeito sobre o movimento estão esquematicamente representados na Figura 37. Esta descrição está dentro do quadro definido por Gao *et al.*¹⁴⁸, quando estes autores concluíram que “As tendências assumidas através de simulações de dinâmica molecular (MD)

concordam com as experiências recentes e antigas e com a lei de Amontons, e sugerem que os mecanismos de dissipação de energia local não são meramente “mecânicos”, como assumido na maior parte dos modelos, mas de natureza “termodinâmica...”. A indução de cargas em superfícies hidrofílicas já é bem estabelecida^{36,44} mas não há, até este momento, dados suficientes que permitem a elaboração de um modelo quantitativo para a dependência do atrito com o potencial eletrostático de superfícies gerado por tribocargas. Por outro lado, a resistência do atrito de rolamento é efetivamente suprimida ao modificar a superfície de vidro, deixando-o mais hidrofóbico por meio de silanização.

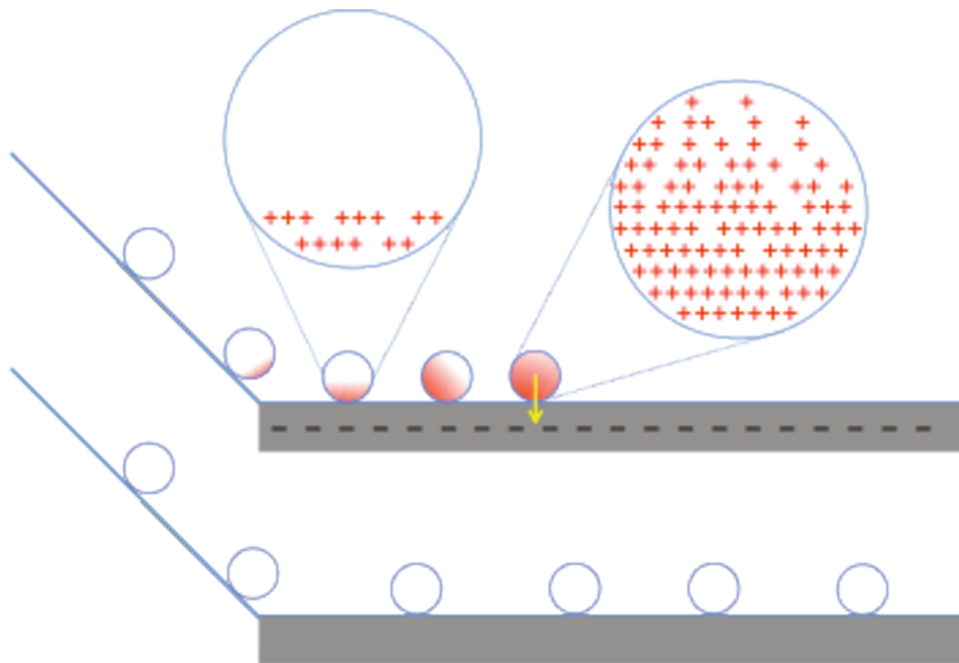


Figura 37. Dissipação de energia e indução de carga. Descrição esquemática da eletrização por indução de esferas de vidro e consequente redução do movimento sobre PTFE negativo durante as medidas de CoRR. A indução de carga sobre as esferas de vidro (representado pelos tons vermelhos na figura superior) é devido ao acúmulo de íons H^+ dentro de um volume de potencial negativo. Os íons H^+ são então concentrados na superfície de contato e então transferidos para a atmosfera em um processo dissipativo.

A triboeletrização de pellets de PE com PTFE leva a valores de ângulo de atrito bem altos mas também resulta em ângulos menores e isto pode ser compreendido ao recordar que o atrito entre estes dois materiais produz majoritariamente domínios negativos sobre a superfície de PTFE mas também algumas regiões positivas¹⁴⁰ que podem ser observadas na Figura 32(d), enquanto que os pellets de PE são predominantemente positivos mas também devem conter algumas regiões negativas. A Figura 38 mostra uma representação esquemática dos experimentos de ângulo de atrito. Quando áreas de mesmo sinal elétrico estão face a face na interface desses dois materiais, uma *repulsão coulombiana* contribui para ângulos de atrito estático menores enquanto que interfaces com cargas de sinal oposto geram uma *atração coulombiana* resultando no aumento do ângulo de atrito estático.

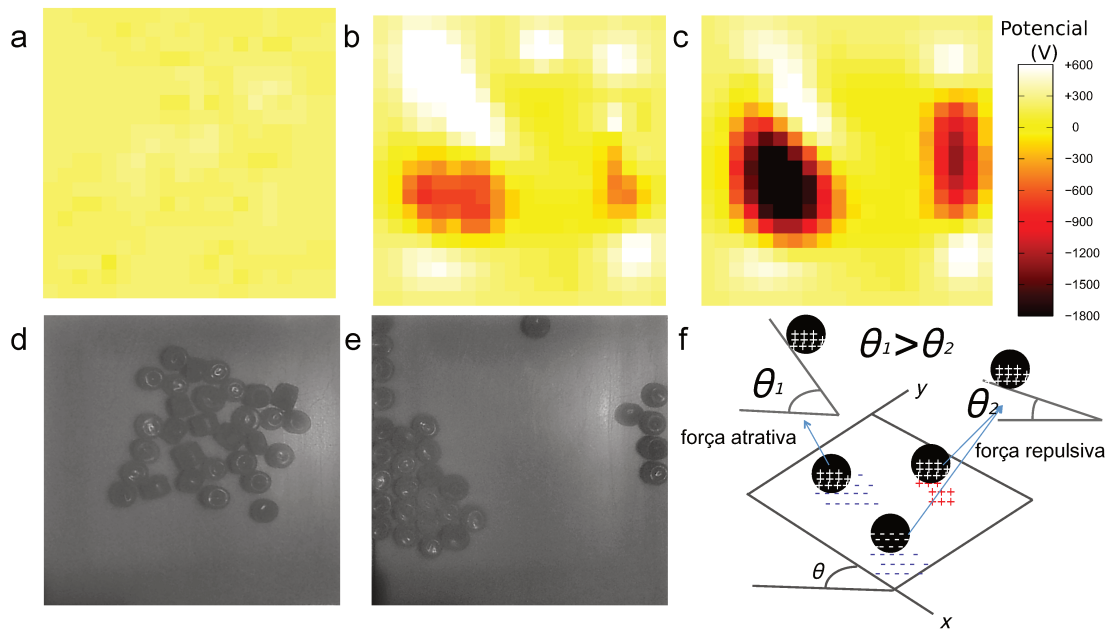


Figura 38. Efeito da triboeletrização sobre os ângulos de atrito. Mapas de potencial de pellets de PE sobre PTFE (a) antes e (b) após 5 minutos de agitação. Em (c) é mostrado o mapa de PTFE ao retirar os pellets de PE. (d) e (e) são imagens dos pellets antes e depois da agitação na mesa de movimento biaxial, respectivamente. A descrição esquemática (f) mostra que as forças atrativas (repulsivas) entre PTFE e PE contribuem para aumentar (diminuir) os ângulos de atrito.

A triboeletrização, previamente detectada em amostras de aço¹⁴³, é transitória, ou seja, a dissipação de carga em condutores é rápida e causa apenas picos de curta duração nos coeficientes de atrito, bem diferente da eletrização constante de PTFE. Isto produz uma diferença interessante entre esses sistemas: superfícies limpas de aço mostram *maiores* coeficientes de atrito do que superfícies oxidadas, enquanto que polímeros limpos mostram *menores* coeficientes de atrito que os triboeletrizados.

Ainda importante, ao saber que o atrito produz cargas que por sua vez contribuem para aumentar os coeficientes de atrito, permite-nos evitar limitações experimentais transmitidas por efeitos de carga elétrica de macro e micromáquinas¹⁵⁵, ao usar removedores de cargas efetivos ou supressor de formação de cargas, demonstrado no Capítulo 3^{140,172}, ou mesmo por modificação da superfície como a silanização. Para a maioria dos polímeros, as espécies portadoras de carga elétrica são facilmente removidas por imersão em etanol ou propanol e a formação dessas espécies é suprimida na presença de vapores ou pela prévia imersão das superfícies à solventes comuns. É interessante observar que o efeito de vapor de etanol¹⁷³ sobre coeficientes de atrito em filmes de carbono tipo diamante (DLC)^{†††} e outras superfícies bem definidas tem sido demonstrado^{174,175} mas os mecanismos envolvidos não são ainda claramente definidos.

Desde que, tribocargas são fractais, sua contribuição às forças de atrito também é fractal. Esta conclusão pode nos ser útil e permite-nos interpretar fenômenos macroscópicos de atrito como resultado de interações microscópicas.

††† Do inglês, *Diamond-like Carbon*

4.5. Conclusão

Tribocargas produzidas por atrito têm um efeito acentuado sobre os coeficientes de atrito, que podem exceder todos outros fatores de dissipação de energia. Controlar fenômenos eletrostáticos de superfície deve abrir caminho para novas abordagens para o controle do atrito em sistemas e equipamentos muito importantes.

Capítulo 5: Outros Resultados: Indução Eletrostática em Condutores e Dielétricos

5.1. *Indução em Materiais Condutores*

5.1.1. *Introdução: Superfícies Equipotenciais*

O conhecimento de eletrostática e eletrodinâmica em condutores parece ter chegado a um nível tão elevado, que professores ao lecionarem a matéria de eletromagnetismo nos cursos de graduação e ao chegarem ao tópico de indução eletrostática em indutores instantaneamente dizem que condutor é equipotencial. De fato, há inúmeros livros texto que discutem o assunto^{18,176,177} e em todos eles há um consenso geral de que condutores frente a uma carga teste são realmente equipotenciais e que, se todas as cargas estão em repouso, a superfície de um condutor é uma superfície equipotencial. As linhas de campo elétrico penetram perpendicularmente na superfície desse condutor, como ilustrado na Figura 39. Sabe-se ainda que o campo elétrico no interior do condutor é zero $\vec{E} = 0$ (caso contrário haveria movimento eletrônico), e que também em qualquer ponto interno muito próximo a superfície, o componente de $\vec{E}$ tangente a ela é igual a zero.

Mesmo com teorias bem consolidadas, a eletrodinâmica parece ter suas contradições¹⁷⁸. Imaginemos que uma carga teste está a uma distância d de um condutor de tamanho infinito ligado ao terra. O potencial na região sobre o plano não é dado apenas fazendo $V = \left(1/4\pi\epsilon_0\right)\frac{q}{r}$, isso porque a carga q irá induzir uma certa quantidade de carga negativa próximo a superfície, e o potencial total é devido em parte a q e em parte à carga induzida no condutor. O problema em questão está ilustrado na Figura 40(a). Existem basicamente duas maneiras de se resolver esse problema, o primeiro

matematicamente, resolvendo a equação de Poisson (de notada complexidade) e o segundo e bem mais comum é usar um artifício algébrico estratégico para solucionar a equação de Poisson, ilustrado na Figura 40(b).

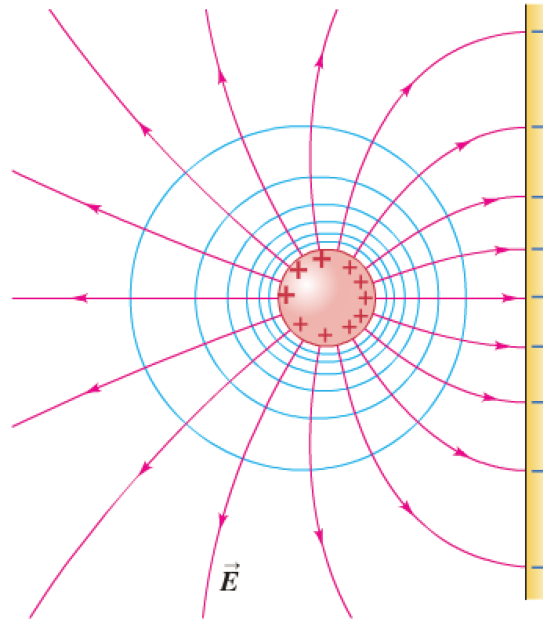


Figura 39. Linhas de campo elétrico provenientes de uma carga teste nas proximidades de um condutor. As linhas de campo são perpendiculares à superfície.

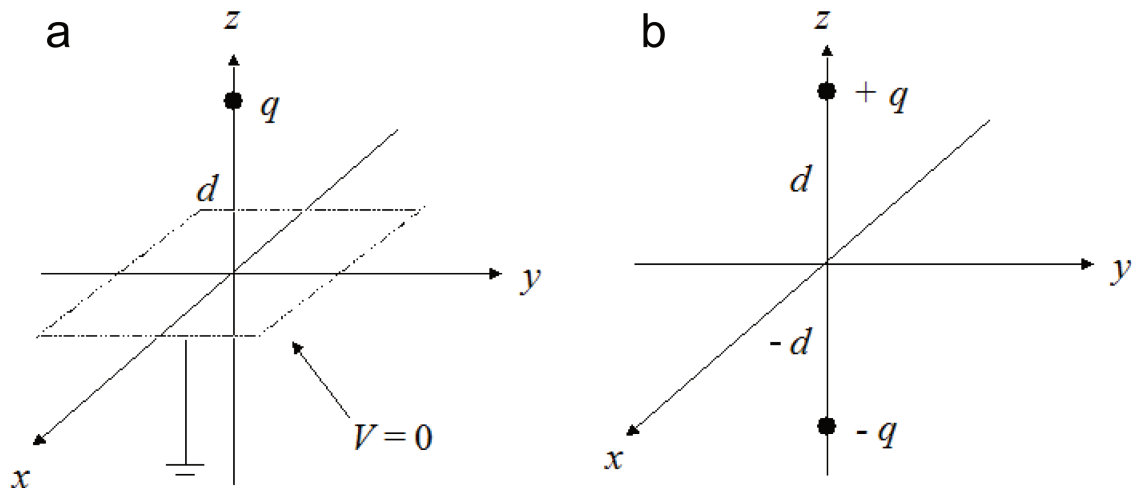


Figura 40. (a) Carga teste q localizada acima de um condutor ligado ao terra e (b) duas cargas igualmente espaçadas sem um condutor entre elas.

Deixando o problema inicial um pouco de lado (que era de calcular o potencial numa região próxima da superfície de um indutor) vamos nos ater ao problema proposto na Figura 40(b). Este novo problema consiste em calcular o potencial gerado por duas cargas pontuais, $+q(0,0,d)$ e $-q(0,0,-d)$, calculado usando a equação 1:

$$V(x,y,z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z-d)^2}} - \frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z+d)^2}} \right] \quad (19)$$

Note a partir da equação 1 que, se $z = 0$ então $V = 0$ e que $V \rightarrow 0$ para $x^2 + y^2 + z^2 \gg d^2$. É possível observar que o problema resolvido na equação 19 a partir da Figura 40(b) produz exatamente o mesmo resultado que se esperaria da Figura 40(a), resultando que o potencial de uma carga pontual sobre um condutor ligado ao terra é dado pela equação 1. O método descrito para resolver o problema proposto na Figura 40(a) é o Método de Imagens, descrito em diversos livros de eletrodinâmica^{15,179}.

A densidade de carga induzida na superfície do condutor é obtida fazendo a derivada parcial de V em relação a z :

$$\sigma = -\epsilon_0 \frac{\partial V}{\partial z} \quad (20)$$

combinando a equação 1 com a equação 2 temos:

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{-q(z-d)}{[x^2 + y^2 + (z-d)^2]^{3/2}} + \frac{-q(z+d)}{[x^2 + y^2 + (z+d)^2]^{3/2}} \right\} \quad (21)$$

então,

$$\sigma(x,y) = \frac{-qd}{2\pi(x^2 + y^2 + d^2)^{3/2}} \quad (22)$$

transformando em coordenadas polares, obtemos:

$$\sigma(r, \theta) = \frac{-qd}{2\pi(r^2+d^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (23)$$

As equações 22 e 23 dão a densidade de cargas induzidas na superfície de um condutor, mas implicam que a distribuição eletrônica na superfície do condutor não é homogênea e desde que os elétrons são livres para se mover através da superfície, eles tendem a se difundir, de acordo com a lei de difusão de Fick¹⁷⁸. Assim, Roulet e Saint Jean afirmam que pode haver um campo elétrico paralelo a superfície de um condutor (fato não suportado pela eletrodinâmica clássica) atuando nas cargas induzidas de forma a cancelar qualquer corrente elétrica. Esta afirmação se opõe à noção de que a superfícies condutoras deveriam ser superfícies equipotenciais.

Há algum tempo, este grupo de pesquisa tem usado eletrodos de Kelvin⁴⁵ para investigar o potencial eletrostático de superfícies de materiais^{180, 181}. Esta técnica de medida revelou que alumínio aterrado apresenta gradientes de potencial quando exposto a um campo elétrico gerado por peças de polietileno eletrizadas por descarga corona. Quando as peças de PE estão eletrizadas com cargas positivas o campo elétrico gerado por essas cargas induz um potencial negativo no alumínio ao passo que quando estão eletrizadas com cargas negativas o potencial induzido em alumínio é positivo. Esse potencial fica menor à medida que se afasta das peças de PE formando um gradiente de potencial no condutor, contrariando a ideia geral de que a superfície de um condutor é uma superfície equipotencial.

5.1.2.Objetivos

Esta seção investiga o comportamento eletrostático da superfície de condutores metálicos imersos em campos elétricos externos, criados a partir de isolantes eletrizados ou por eletrodos conectados a uma fonte DC.

5.1.3.Experimental

Materiais. Dois sistemas foram usados para explorar o comportamento de condutores imersos em campo elétrico:

1) uma placa de alumínio ou aço inoxidável (12 x 12 x 3 cm) com dois sulcos perto das bordas onde se coloca os indutores eletrizados. Os indutores são duas peças de PEBD (polietileno de baixa densidade, Dow) eletrizados por descargas corona;

2) alumínio ou aço inoxidável (10 x 10 x 0.5 cm) com eletrodos de alumínio nas extremidades (isolados por um filme de poliéster) conectados a uma fonte DC.

Geração do Campo Elétrico. Os campos elétricos foram gerados ao submeter os materiais a diferenças de potencial elétrico, por basicamente dois métodos:

1) peças de PEBD eletrizadas por descargas corona. Descargas corona são capazes de ionizar a atmosfera com íons positivos ou negativos¹⁸². A eletrização de PEBD foi feita utilizando um dispositivo piezoelétrico comercial (Zerostat, Aldrich). Este dispositivo contém um cristal piezoelétrico que ao ser comprimido cria uma diferença de potencial que ioniza o ar com íons positivos ou negativos, que são adsorvidos e geram o potencial eletrostático no material. Para a eletrização, as amostras foram

alocadas em um suporte de alumínio aterrado e o dispositivo piezoelétrico situado 10 cm acima da amostra;

2) aplicando uma diferença de potencial usando eletrodos de alumínio conectados a uma fonte. A fonte consiste de baterias de 9V comerciais conectadas em série com o centro aterrado e as extremidades conectadas aos eletrodos de alumínio, isolados da placa metálica de análise por um filme fino de PET (politereftalato de etileno). Com as baterias é possível controlar o potencial aplicado apenas mudando o número de baterias, o que gera tensões dc bastante estáveis. Uma representação esquemática do experimento está mostrada na Figura 41b.

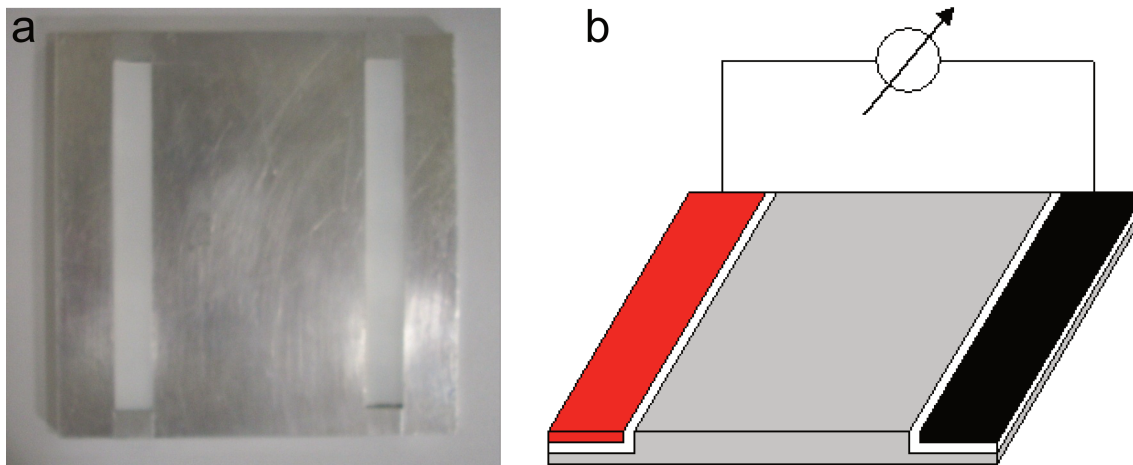


Figura 41. a) Placa de alumínio com duas amostras de PEBD eletrizadas nas extremidades e b) representação esquemática do experimento de aplicação de uma diferença de potencial utilizando eletrodos conectados a uma fonte.

Medidas de potencial eletrostático. O sistema de medidas de potencial eletrostático e de carga elétrica está descrito na seção experimental do capítulo 3.

5.1.4. Resultados e Discussão

Inicialmente dois corpos de prova de PEBD (polietileno de baixa densidade, Dow) foram colocados sobre a placa de alumínio e eletrizados por descargas corona como descrito na seção experimental, um com cargas positivas e outro com cargas negativas. O potencial da placa de alumínio foi então medido pelo eletrodo de Kelvin e o mapa do potencial eletrostático pode ser visualizado na Figura 42. As peças de PEBD eletrizadas estão em destaque no qual as regiões mais escuras do mapa correspondem a potenciais negativos e as mais claras a potenciais positivos. As regiões onde se encontram as amostras de PEBD eletrizadas têm potenciais superiores à escala de medição do voltímetro (± 200 V). Ao longo do alumínio, que está aterrado, há um gradiente de potencial no qual as regiões mais próximas dos indutores eletrizados tem potencial de sinal contrário ao do potencial de cada indutor, ou seja, na região que está perto do indutor o metal adquire potencial positivo e vice-versa. Esse efeito está ilustrado conforme a Figura 43 que é a variação de potencial eletrostático ao longo da placa de alumínio.

Analisado o gráfico mostrado da Figura 43 vemos que nas áreas próximas aos indutores o sinal de potencial na amostra de alumínio é contrário ao dos indutores. Nas regiões do metal mais próximas dos indutores os potenciais chegam a +31 V e -27 V, perto do indutor negativo e do indutor positivo, respectivamente. De fato, os potenciais no alumínio são bem mais baixos que os dos indutores, que são maiores que o limite de detecção do aparelho (± 200 V), que neste caso gera um problema, não é possível saber a razão do potencial induzido pelo potencial aplicado uma vez que, apesar de conveniente, a eletrização por descargas corona não gera potenciais negativos e positivos simétricos. Além dos potenciais nos

indutores não serem homogêneos, este arranjo experimental não permite saber qual é o valor de potencial de cada indutor, assim, para controlar a diferença de potencial aplicada nas placas, uma fonte de potencial foi conectada a dois eletrodos para gerar uma diferença de potencial conhecida.

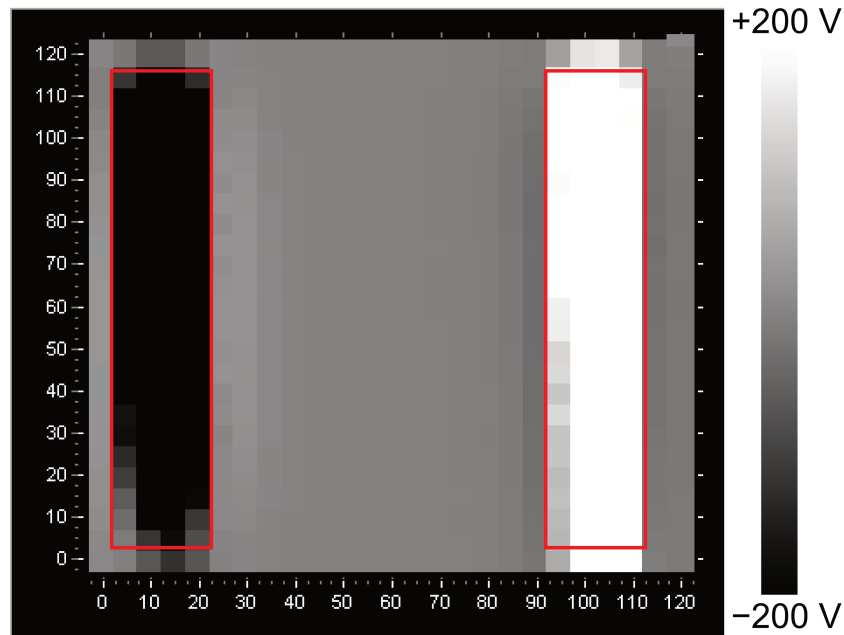


Figura 42. Mapa de potencial eletrostático de alumínio com PEBD como indutor. Eixos X e Y estão em milímetros.

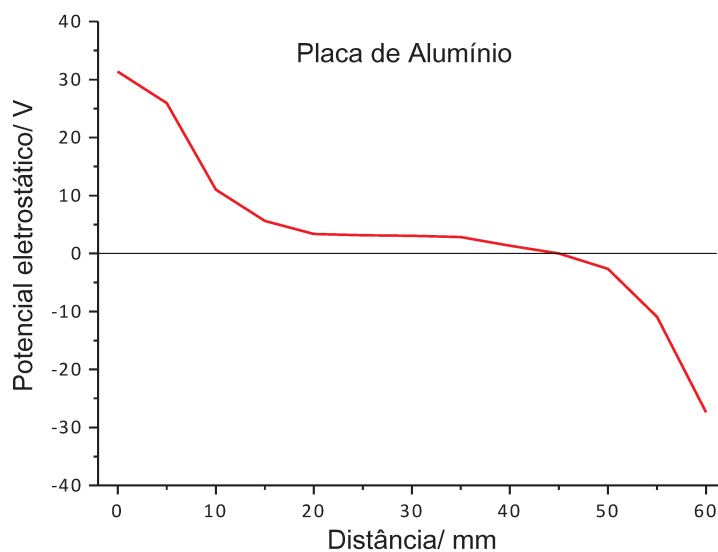


Figura 43. Variação do potencial eletrostático ao longo da placa de alumínio.

A Figura 44 mostra a variação de potencial eletrostático na placa de alumínio submetida a uma diferença de potencial gerada por uma fonte DC de 372,5 V, com +186,3 V no eletrodo positivo e -186,2 V no eletrodo negativo. Da mesma forma que nos indutores de PEBD, aqui o potencial induzido na placa de alumínio tem sinal contrário ao sinal dos eletrodos, mas nesse caso, os potenciais induzidos no alumínio variam simetricamente, nas proximidades dos eletrodos.

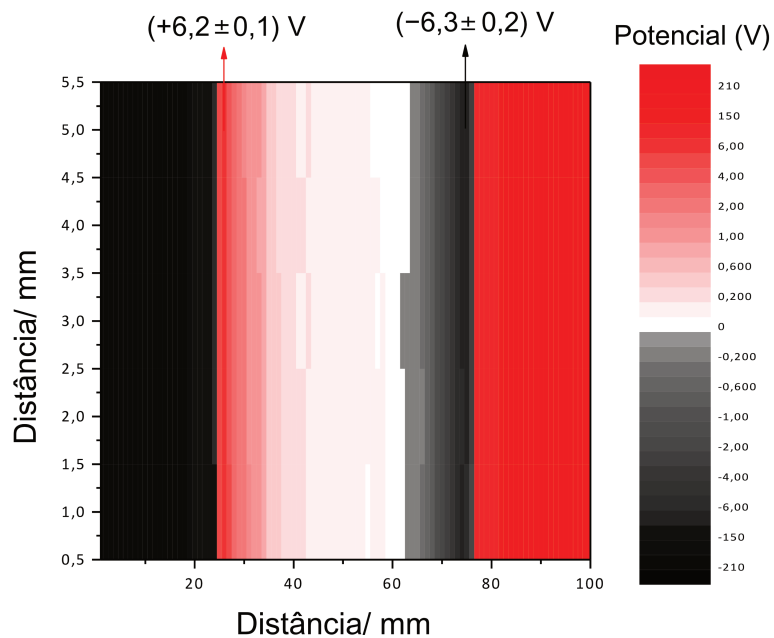


Figura 44. Mapa de potencial elétrico de alumínio com dois eletrodos nas suas extremidades.

Tanto a eletrização quanto a dissipação de cargas em dielétricos são largamente afetadas pela umidade relativa presente na atmosfera^{35,36}, mas, como sugerem a Figura 45 e a Figura 46, tanto a umidade quanto a escolha do condutor, neste caso, têm efeitos secundários na eletrização por indução. Um resumo dos valores de potenciais induzidos pelos eletrodos nas extremidades

de contato com alumínio e aço inoxidável está apresentada na Tabela 4. Os valores de potencial induzido nos metais pelos eletrodos polarizados não variam significativamente com a mudança da umidade relativa. Por outro lado, há uma diferença entre alumínio e aço inoxidável na indução de potenciais positivos, que no caso, o potencial positivo induzido em aço inoxidável é quase 1 V menor que o potencial induzido em alumínio.

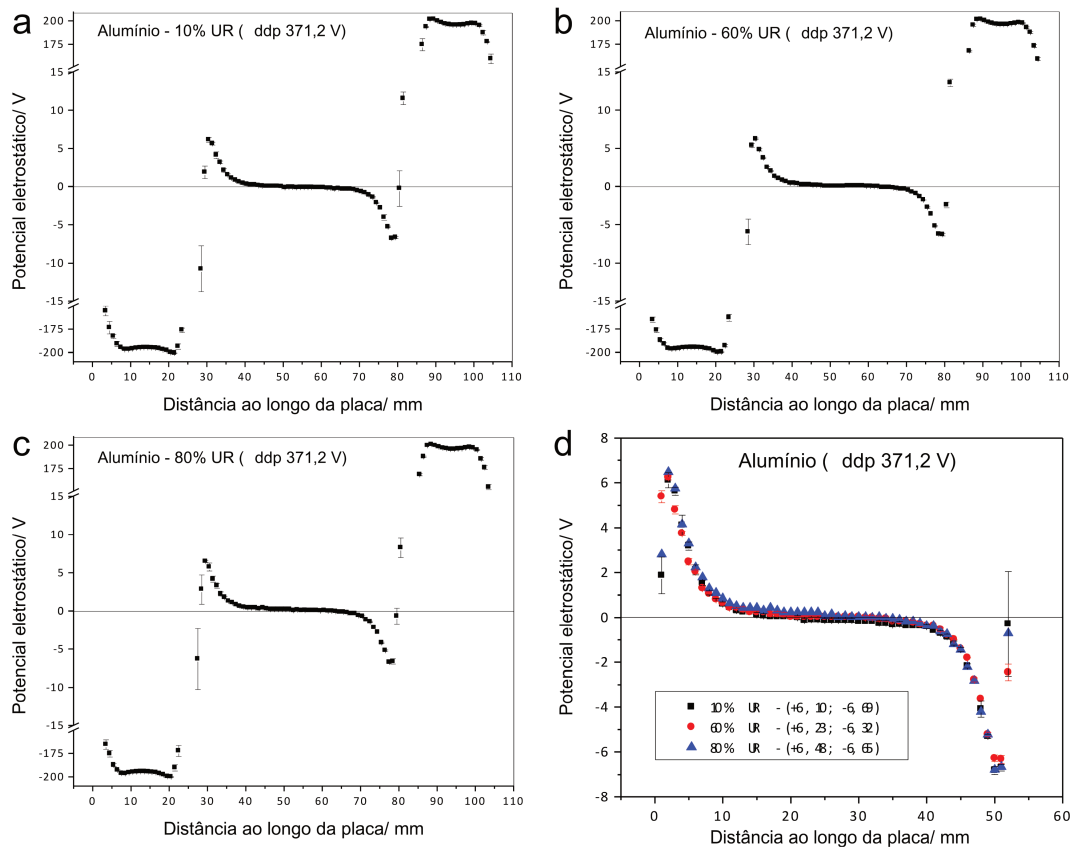


Figura 45. Variação do potencial eletrostático sobre a superfície de alumínio submetida a uma ddp de 371,2 V sob a) 10%, (b) 60% e c) 80% de umidade relativa. Em d) é mostrada a variação do potencial na região entre os eletrodos. As barras de erro correspondem a pelo menos três medidas independentes.

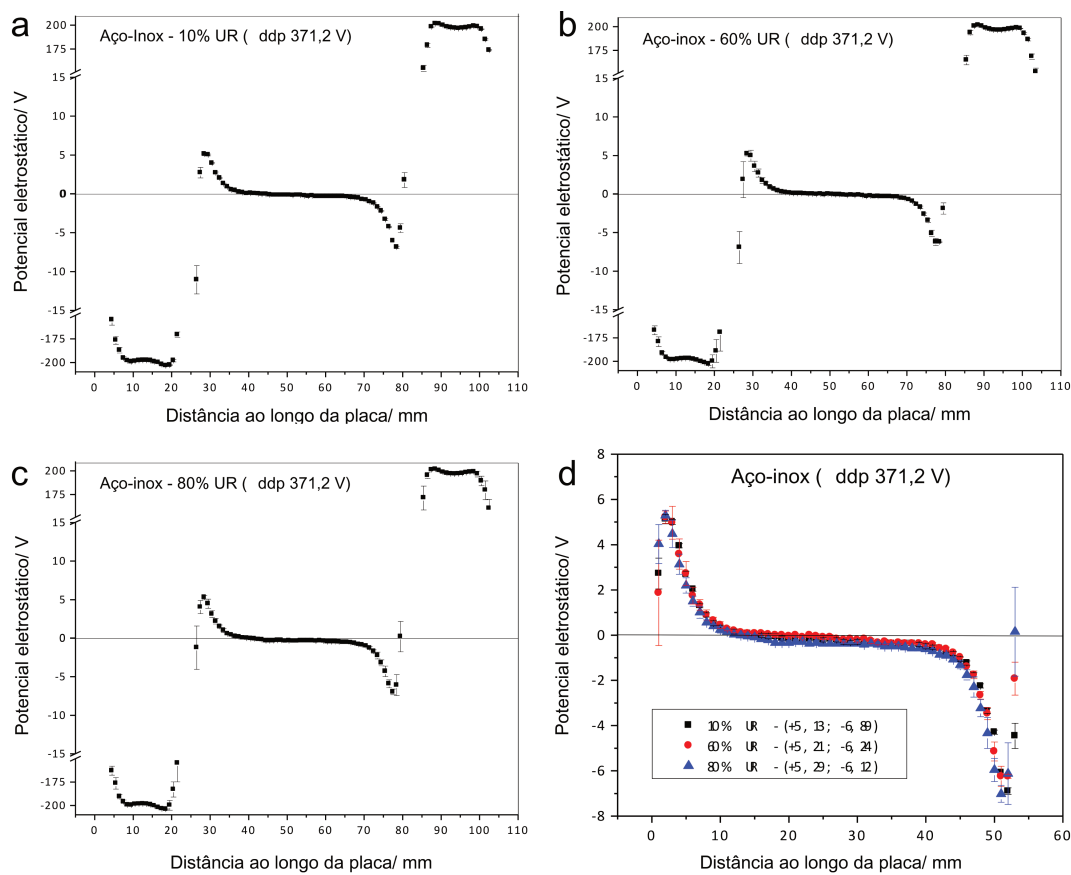


Figura 46. Variação do potencial eletrostático sobre a superfície de aço inoxidável submetida a uma ddp de 371,2 V sob a) 10%, (b) 60% e c) 80% de umidade relativa. Em d) é mostrado a variação do potencial na região entre os eletrodos. As barras de erro correspondem a pelo menos três medidas independentes.

Tabela 4. Máximos valores positivos e negativos registrados em alumínio e aço inoxidável sob 80% e 10% de umidade relativa e uma tensão dc de 371 V.

UR 80%		UR 10%	
Alumínio	Aço inoxidável	Alumínio	Aço inoxidável
+6,23±0,11	+5,29±0,22	+6,10±0,33	+5,13±0,20
-6,32±0,17	-6,24±0,44	-6,81±0,18	-6,89±0,14

Ainda que a umidade relativa e a escolha do metal em questão não tenham efeito pronunciado na indução de potencial, a magnitude do potencial gerado no eletrodo polarizado é diretamente proporcional ao

potencial eletrostático induzido no metal, como mostrado na Figura 47. É possível perceber que quanto maior o valor de potencial do eletrodo, maior é o valor induzido no metal e que, dentro dos limites do experimento, essa variação é linear.

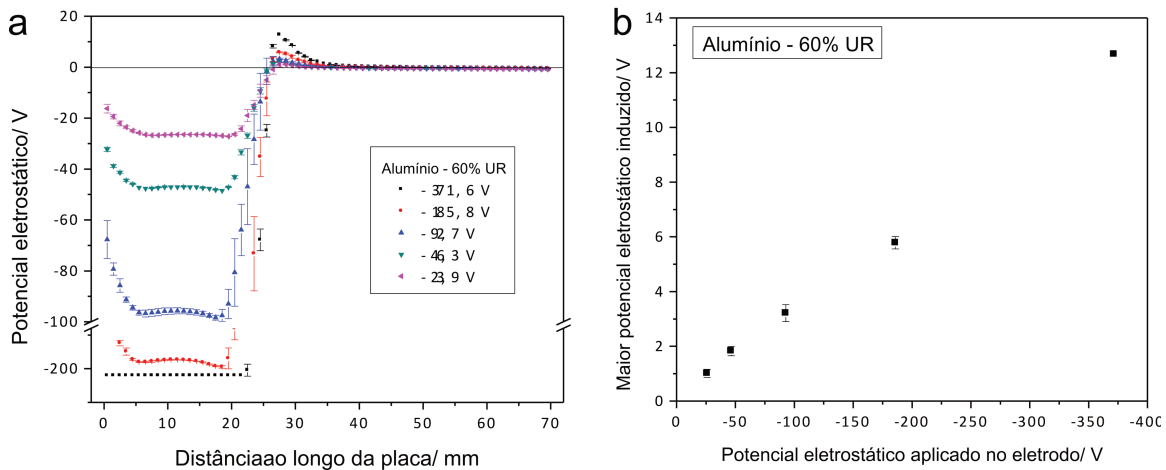


Figura 47. Potencial eletrostático em alumínio com o eletrodo negativo polarizado com diferentes valores e b) maior valor de potencial eletrostático versus potencial aplicado (1 mm de distância do eletrodo).

5.1.5. Conclusão

Os gradientes de potencial construídos sobre as superfícies metálicas indicam que condutores, mesmo aterrados, não são equipotenciais quando em repouso mas sujeitos a um campo elétrico. Estes gradientes de potencial elétrico de equilíbrio podem ser facilmente formados, usando o campo criado por eletrodos polarizados isolados do metal e verificados por eletrodos de Kelvin. Extensão desta técnica para sistemas líquidos poderá permitir a determinação de partição de carga elétrica em colóides e/ou soluções¹⁸³.

5.2. *Indução em Dielétricos*

5.2.1. *Introdução: Dielétricos sob Campo Elétrico*

No caso de dielétricos, quando estes estão imersos em campos elétricos externos, não há um fluxo de cargas como no caso de condutores mas sim uma polarização das moléculas que o constituem, que deslocam-se de suas posições de equilíbrio. Há dois tipos de dielétricos, os *dielétricos polares* e os *dielétricos apolares*¹⁸⁴. No primeiro caso, a orientação de moléculas polares é randômica na ausência de um campo elétrico externo mas quando estão imersas num campo $\vec{E}_0$, um torque força as moléculas a se alinharem com $\vec{E}_0$. Ainda que este alinhamento não seja total, devido ao movimento térmico das moléculas, isto gera um campo elétrico interno e oposto ao campo aplicado mas menor em magnitude. No caso dos dielétricos apolares, ocorre uma polarização por indução da nuvem eletrônica das moléculas e que também se opõe ao campo elétrico externo¹⁸⁵.

Uma das aplicações mais conhecidas de dielétricos, é seu uso em capacitores. Por sofrerem polarização sob campos elétricos, os dielétricos são capazes de estocar carga, além, é claro, de atuarem como isolantes. Essa propriedade de polarização é chamada de *constante dielétrica* ou *permissividade relativa*. Experimentalmente a constante dielétrica ϵ pode ser obtida pela razão da capacitância C adquirida por um capacitor com um dielétrico entre seus eletrodos a uma determinada tensão (que produza um campo elétrico estático) pela capacitância C_0 adquirida pelo mesmo capacitor se os eletrodos estivessem separados por vácuo¹⁸⁴. A constante dielétrica é uma parte essencial no projeto de capacitores mas também é

importante em várias outras áreas como confecção de cabos coaxiais, linhas de transmissão e fibras ópticas.

Em química, a constante dielétrica está diretamente ligada com a polaridade de solventes¹⁸⁶ que pode ser medida com arranjos experimentais parecidos com capacitores, desde que os líquidos não sejam iônicos¹⁸⁷. De uma forma geral, quanto maior a constante dielétrica do solvente, maior será sua polaridade o que pode ser útil em determinar parâmetros de mistura.

Misturas também são afetadas quando estão sob a influência de campos elétricos. A variação de energia livre de Gibbs de uma mistura é função da temperatura, pressão e também do campo elétrico. Um parâmetro de misturas muito importante é a temperatura consoluta superior T_C , que indica que acima desta temperatura existirá apenas uma fase para uma determinada mistura¹⁸⁸. Além de ser sensível a variáveis mais usuais como pressão, gravidade e impurezas, a T_C também depende da intensidade do campo elétrico aplicado¹⁸⁹. A dependência da T_C com o campo elétrico pode ser entendida quando consideramos um caso bem simples de uma mistura binária, a de um líquido polar com um líquido apolar. A insolubilidade dos dois constituintes está ligada principalmente à natureza das interações intermoleculares. Assim sendo, as moléculas do componente polar têm uma interação muito mais forte com um campo elétrico externo do que as moléculas do componente apolar, o que aumenta a diferença de energia entre os dois componentes e implica em um aumento da T_C do sistema¹⁸⁹.

Nosso grupo de pesquisa começou a explorar o comportamento de dielétricos sob campos elétricos em experimentos de rotina para a calibração de microscópios de força Kelvin (KFM, do inglês *Kelvin Force Microscopy*). A calibração de microscópios de KFM⁴² pode ser feita utilizando matrizes de eletrodos interdigitados sobre uma superfície de sílica

formada pela oxidação de wafers de silício. Ao conectar os eletrodos a uma fonte de tensão, a calibração é feita comparando os valores de potencial registrado pelo microscópio com os valores aplicados pela fonte. Por outro lado, a região contendo sílica revelou um comportamento muito peculiar quando a tensão dc entre os eletrodos era aplicada: domínios de sílica adjacentes a cada eletrodo negativo se tornavam negativos em relação aos domínios adjacentes aos eletrodos conectados ao terra. Esses resultados levaram à elaboração de um modelo baseado na descarga de íons H^+ nos eletrodos negativos, deixando grupos SiO^- imóveis na superfície, mostrando que fenômenos de quimissorção são decisivos para a eletrização de isolantes submetidos a campos elétricos⁴².

5.2.2.Objetivos

Como mostrado na introdução desta seção, a formação e dissipação de padrões elétricos nanométricos em sílica são largamente afetados pela quantidade de água adsorvida na superfície. Nesta parte do trabalho, o comportamento de vidro comum com eletrodos ligados à superfície foi investigado em escala macroscópica sob diferentes umidades relativas.

5.2.3.Experimental

Amostras. Os experimentos utilizaram placas de vidro comum do tipo “float glass¹⁹⁰” com dimensão de 15 cm x 15 cm x 0.6 cm cuja composição foi determinada por SEM-EDX e está mostrada na Figura 48, enquanto que na Tabela 5 é mostrado a composição de cada elemento na amostra.

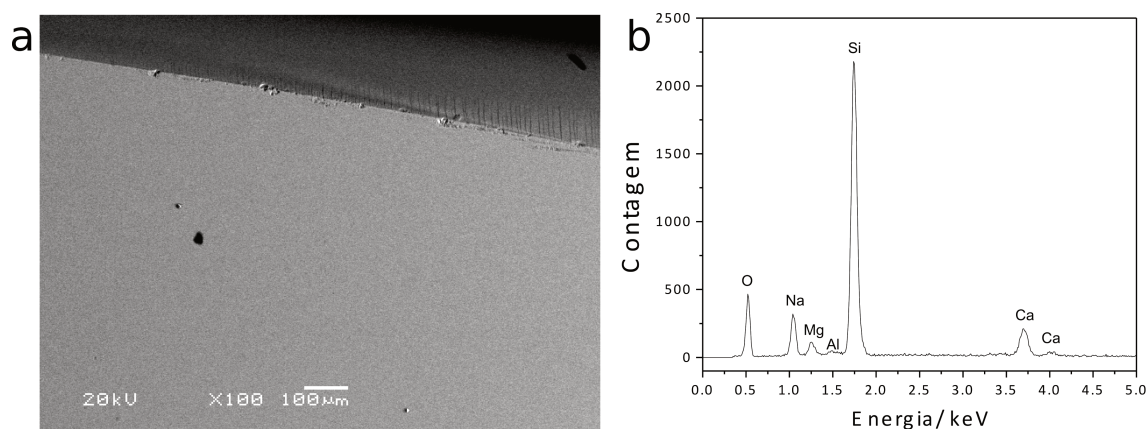


Figura 48. Caracterização das placas de vidro. (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em vidro e (b) e a respectiva análise elementar (EDX).

Tabela 5. Resultado da composição de vidro feita por MEV-EDX.

Elemento	Contagem	Peso %	Atom %
O	2428	45.01	58.69
Na	2144	10.74	9.75
Mg	675	1.83	1.57
Al	7	0.01	0.01
Si	18811	35.58	26.43
Ca	2403	6.83	3.56
Total		100.00	100.00

Tensão DC no vidro e varredura do potencial eletrostático. Dois eletrodos feitos de fita de cobre (3M, 0,6 cm de largura) foram colocados sobre uma placa de vidro (15 cm x 15 cm x 0,6 cm) distantes paralelamente 8 centímetros um do outro e ligados a uma diferença de potencial de ± 184 V gerado por um conjunto de baterias ligadas em série, esquematicamente descrito na Figura 49. Mapas de potencial eletrostático da superfície das amostras são adquiridos usando o sistema de varredura descrito na seção experimental do capítulo 3.

A atmosfera é composta por N_2 e H_2O . A concentração de água é controlada pela variação do fluxo de nitrogênio acoplado a um borbulhador com água deionizada. A temperatura e umidade são monitoradas ao longo do

tempo por um termo-higrômetro digital marca Minipa modelo MTH-1380. Foram adquiridos mapas eletrostáticos sob diferentes umidades relativas (UR): 3%, 10%, 20%, 40%, 80%, 85%. Os mapas foram adquiridos em duplicata ao longo de 12 cm (eixo x) por 4 cm (eixo y) na região central da amostra em intervalos de parada de 1 mm. A diferença de potencial é aplicada após 24 horas equilíbrio prévio em cada UR.

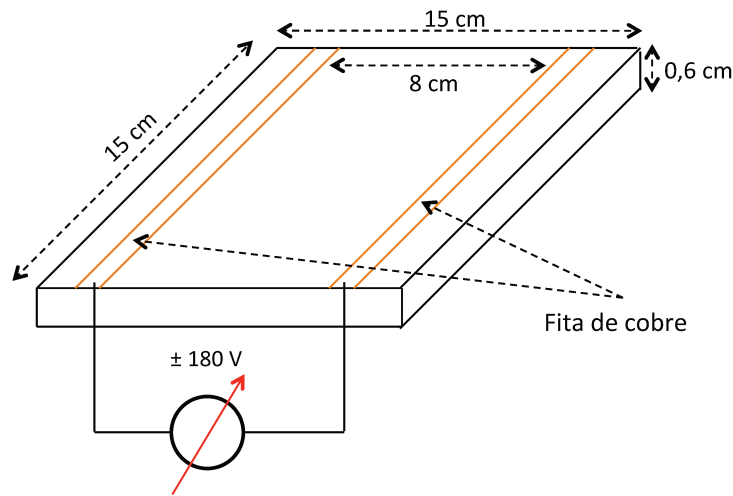


Figura 49. Esquema ilustrando a amostra de vidro submetida a uma diferença de potencial DC. Tensão DC é gerada por um conjunto de baterias ao mesmo tempo em que mapas de potencial eletrostático da superfície da amostra são adquiridos.

5.2.4. Resultados e Discussão

A Figura 50 mostra o potencial na superfície de vidro com os eletrodos de cobre aterrados. A superfície do vidro é levemente negativa ($-0,8\text{ V}$) enquanto que na região onde estão os eletrodos aterrados o potencial é muito próximo de zero. Com os eletrodos aterrados, não há variação no potencial sobre vidro variando-se a umidade relativa. Ao ligar a tensão DC sob 3% de UR, o potencial eletrostático da superfície do vidro é função linear da distância do eletrodo de cobre e o vidro se comporta como um capacitor de placas paralelas, como observado a partir da Figura 51.

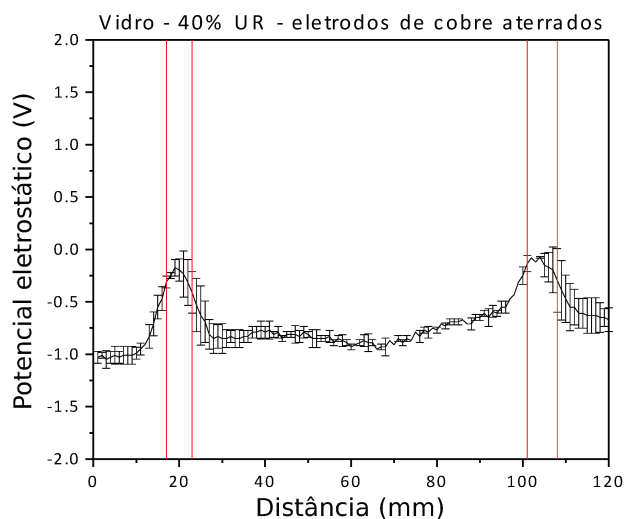


Figura 50. Esquema ilustrando a amostra de vidro submetida a uma diferença de potencial DC. Tensão DC é gerada por um conjunto de baterias ao mesmo tempo em que mapas de potencial eletrostático da superfície da amostra são adquiridos.

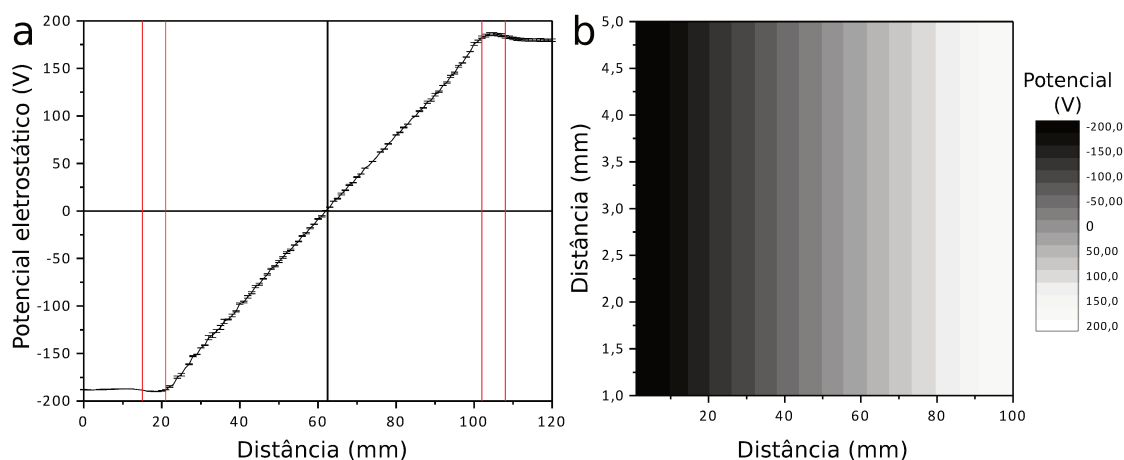


Figura 51. Vidro sob tensão DC e baixa umidade relativa. (a) Potencial eletrostático na superfície de vidro submetido a uma ddp de ± 184 V sob 3% UR e (b) mapa do potencial eletrostático do mesmo experimento.

Como pode ser visto na Figura 52, o aumento da UR causa um deslocamento do potencial eletrostático para valores negativos. Em 10% de UR o potencial em vidro ainda é função linear da distância do eletrodo de cobre. Por outro lado, sob 40% UR há um leve deslocamento na linha de

potencial eletrostático para valores mais negativos evidenciado por uma “*barriga*” no gráfico enquanto que sob 80% UR a superfície é predominantemente negativa, exceto muito perto do eletrodo positivo.

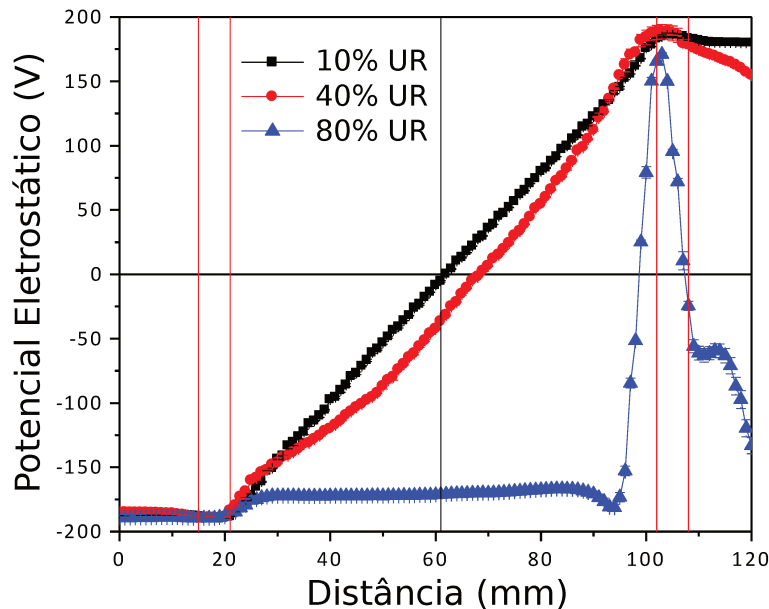


Figura 52. Vidro sob tensão DC em diferentes umidades relativas.

Na Figura 53 a amostra é mantida sob 85% UR com os eletrodos ligados à tensão DC e o eletrodo de Kelvin fixamente posicionado no centro da amostra. Sob 85% UR o potencial medido pelo eletrodo é em torno de -170 V. À medida que a umidade relativa é reduzida, sem despolarizar os eletrodos, há um rápido decaimento do potencial eletrostático na superfície do vidro seguido por um decaimento mais lento e chegando a 0 V quando a umidade relativa está em 10%.

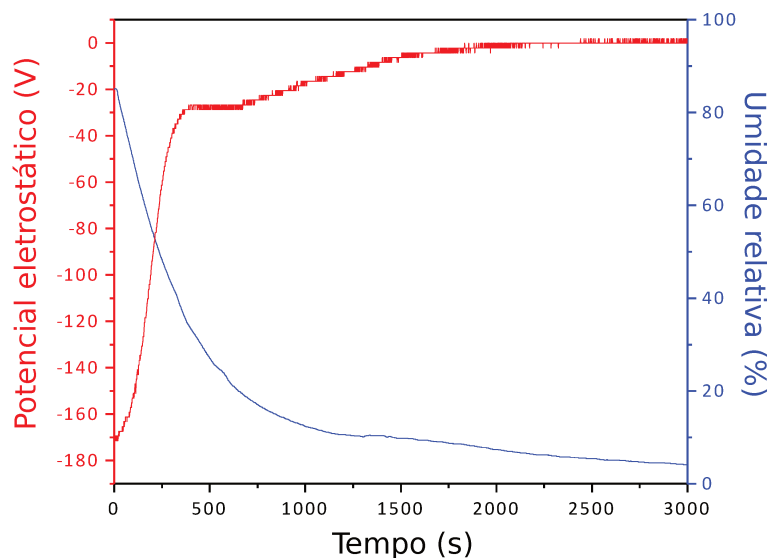


Figura 53. Decaimento do potencial eletrostático com a UR. Variação do potencial eletrostático no centro da amostra de vidro com o tempo variando-se a umidade relativa com os eletrodos de cobre ligados a ddp ± 184 V.

Para determinar a cinética de carga e descarga do vidro, foram feitas medidas posicionando fixamente o eletrodo de Kelvin no centro da amostra e aplicando o potencial, como mostrado na Figura 54. Medidas cíclicas foram feitas aterrando (por 5 minutos) os eletrodos de cobre e ligando (por 20 minutos) os eletrodos à fonte externa, sucessivamente por 80 minutos. Note que tanto a carga quanto a descarga do potencial têm cinéticas muito rápidas e o valor máximo atingido quando os eletrodos estão ligados depende do tempo de equilíbrio prévio na UR. Com 6 horas de equilíbrio prévio o potencial atingido quando os eletrodos são ligados é cerca de 20 V menor em módulo que sob equilíbrio prévio de 24 horas. Há também uma memória do potencial adquirido pelo vidro. Quando os eletrodos são curto-circuitados o potencial registrado é 0 V, mas quando os eletrodos são novamente ligados nos ciclos subsequentes o potencial volta praticamente ao valor final registrado no ciclo anterior.

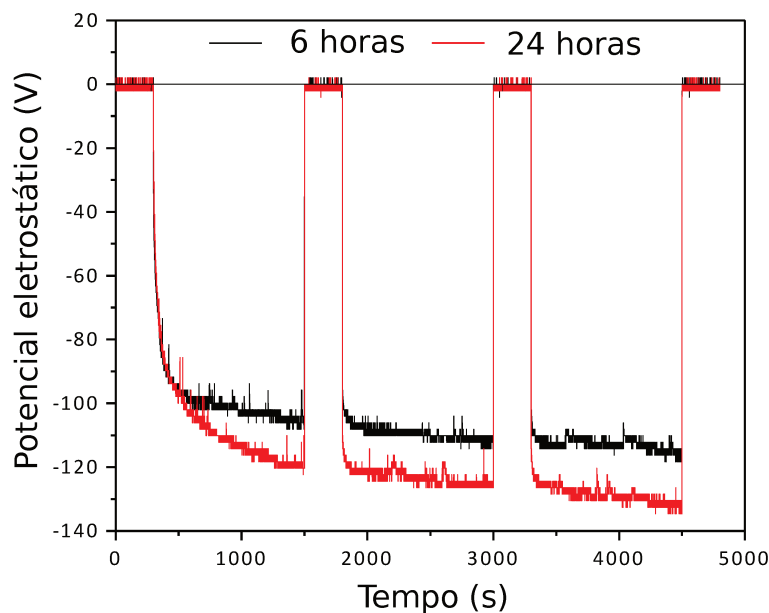


Figura 54. Cinética de carga e descarga do potencial em vidro. Variação do potencial eletrostático em vidro sob 6 e 24 horas de equilíbrio em 80% UR.

De forma análoga aos experimentos microscópicos com silício, a umidade relativa também mostrou ter papel fundamental nos padrões eletrostáticos macroscópicos observados em vidro imerso em campo elétrico. Por outro lado, a medida que se diminui a adsorção de água na superfície do vidro, obtido através da silanização da amostra com trimetil-cloro-silano (Me_3SiCl), o potencial eletrostático não sofre mudança ao variar a umidade relativa do sistema. Como pode ser visto na Figura 55, as curvas sob alta e baixa umidade são muito parecidas e se assemelham as curvas de potencial em vidro comum em baixas umidades, de forma que a variação de umidade não provoca variação no potencial eletrostático ao longo da amostra, como esperado admitindo que é a água atmosférica que troca cargas com a superfície.

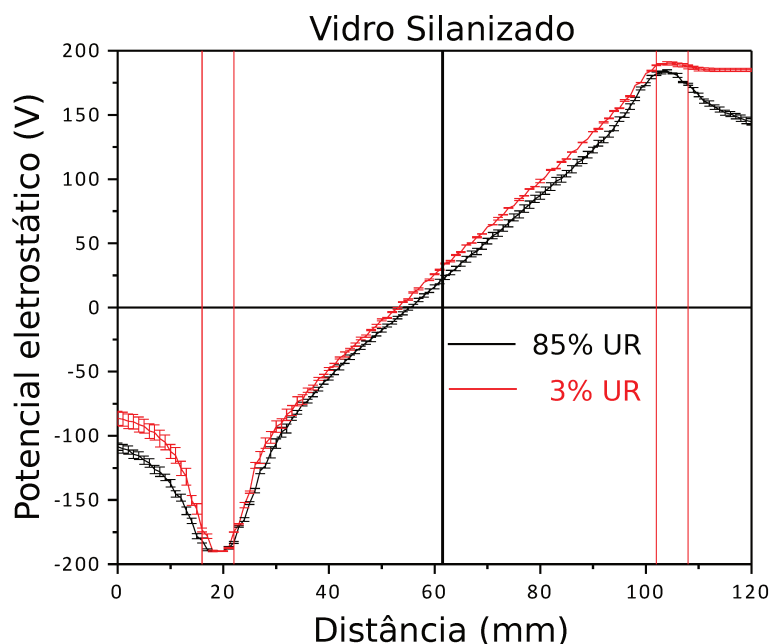


Figura 55. Potencial eletrostático em vidro modificado. Potencial eletrostático em vidro silanizado submetido a uma ddp de ± 184 V sob 3% e 85% UR.

Alguns autores afirmam que a mobilidade de íons sódio e sua deposição no eletrodo negativo frente a uma diferença de potencial DC pode eletrizar o vidro com carga negativa¹⁹¹, mas análise elementar feita por SEM-EDX não revelou diferenças na composição do vidro antes e depois dos experimentos. Outro fator que leva a desconsiderar a hipótese de íons sódio como sendo responsáveis pelo potencial adquirido por vidro é que a variação de umidade relativa não deveria ter efeito tão pronunciado na deposição de Na^+ no eletrodo negativo além do fato de que o vidro volta ao estado normal após os eletrodos serem desligados/curto-circuitados. Por outro lado, o potencial gerado na superfície de vidro quando submetido a uma diferença de potencial DC é muito afetado pela umidade relativa. Em baixas umidades, o vidro se comporta como um capacitor de placas paralelas enquanto que sob altas umidades a superfície do vidro é predominantemente negativa. Medidas feitas em vidro silanizado, no qual a molhabilidade é

diminuída, mostraram que a umidade não exerce papel no potencial eletrostático adquirido pela superfície.

Devido à condição de equilíbrio imposta pela equação de potencial eletroquímico, quando o vidro é submetido a uma diferença de potencial a condição de equilíbrio da superfície é perturbada. Uma representação esquemática do processo de eletrização e dissipação de carga em vidro está mostrado na Figura 56. Como a superfície de vidro silicato é composta de grupos SiOH e também por água adsorvida^{190,191}, H^+ pode sofrer ionização (pK_a do ácido silícico¹⁹² = 9,8) mediado e facilitado devido à presença de água atmosférica que troca cargas com a superfície. Por outro lado, quando a umidade relativa é baixa não há a formação de íons H^+ e a superfície se comporta como um capacitor de placas paralelas.

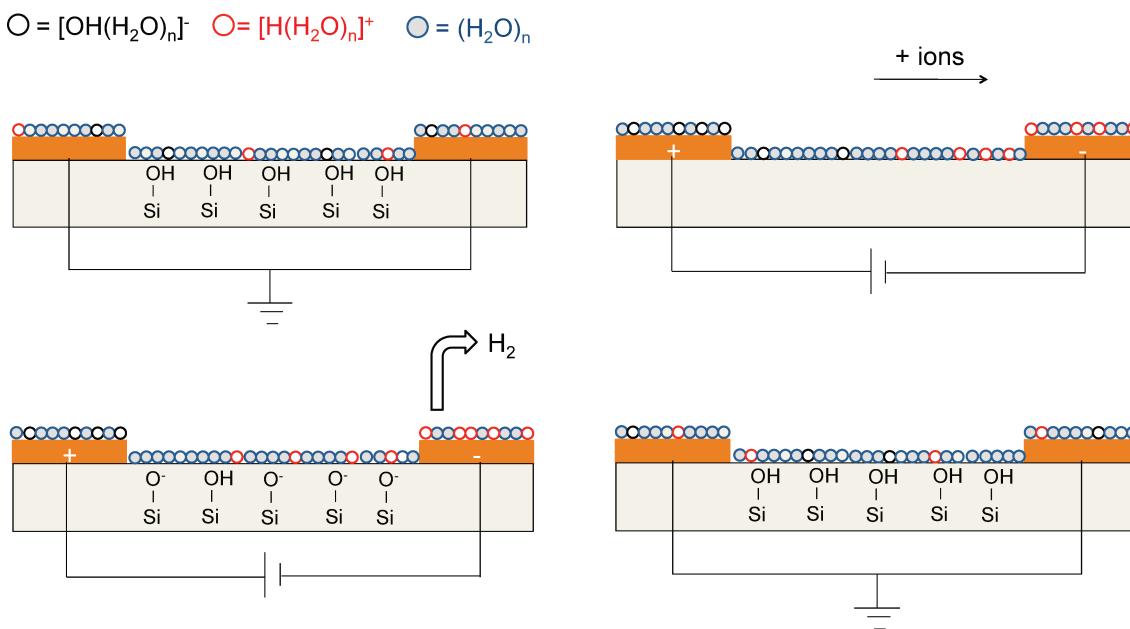


Figura 56. Mecanismo de eletrização de vidro sob um potencial DC aplicado diretamente na superfície. Inicialmente a superfície é neutra mas quando os eletrodos são ligados íons positivos móveis migram para o eletrodo negativo deixando a superfície negativa. Grupos silanóis hidratados são convertidos em íons negativos sobre vidro enquanto que íons positivos são descarregados no eletrodo negativo. Finalmente, quando os eletrodos são aterrados íons H^+ se ligam à superfície neutralizando-a^{42,44}.

5.2.5. Conclusão

A superfície de vidro submetido a uma diferença de potencial DC fica negativa sob altas umidades relativas, mas quando a umidade é abaixada as cargas negativas são dissipadas. Esses resultados estão de acordo com um recente modelo para o comportamento de dielétricos, no qual a atmosfera é um reservatório de cargas para sólidos e líquidos, mediado por adsorção e dessorção de vapor de água, portador de íons H^+ ou OH^- ^{36,38,42,44,89,88}.

Conclusão Geral

Superfícies poliméricas triboeletrizadas exibem mosaicos macroscópicos de carga elétrica formados por domínios segregados de carga elétrica positiva e negativa. As séries triboelétricas são, portanto, o resultado da somatória das espécies portadoras de carga, identificadas, pela primeira vez, como cátions e ânions derivados dos fragmentos das cadeias poliméricas, segregados de acordo com sua natureza química seguindo a teoria de Flory-Huggins e formando as ilhas de carga observadas macroscopicamente. Estes íons podem ser extraídos usando solventes comuns, que é uma forma simples de eliminar a carga eletrostática. Além disso, domínios positivos e negativos podem ser produzidos para formar padrões regulares, como uma nova e simples alternativa para eletrolitografia.

O potencial eletrostático gerado na triboeletrização de polímeros afeta diretamente as forças de atrito em interfaces. A indução de cargas sobre superfícies hidrofílicas se deve ao acúmulo de íons H^+ (OH^-) dentro de um volume de potencial negativo (*positivo*) e que aumenta várias vezes o coeficiente de atrito em interfaces *polímero triboeletrizado/vidro*. Íons de carga oposta são concentrados na superfície de contato e então transferidos para a atmosfera em um processo dissipativo. No atrito de superfícies *polímero/polímero*, a formação de domínios bipolares (ou multipolares) de carga elétrica causados pela triboeletrização, resulta tanto no aumento (*atração coulombiana*) quanto na diminuição (*repulsão coulombiana*) das forças de atrito deste tipo de interface.

Referências

1. Moore, A. D. Electrostatics and its applications. *John Wiley & Sons, New York* **1973**.
2. Keithley, J. F. The Story of Electrical and Magnetic Measurements: From 500 BC To the 1940s, *IEEE, New York* **1999**.
3. Bailey, A. G. The charging of insulator surfaces. *J. Electrostat.* **51-52**, 82-90. (2001).
4. Iversen, P. & Lacks, D. J. A life of its own: The tenuous connection between Thales of Miletus and the study of electrostatic charging, *J. Electrostat.* **70**, 309-311 (2012).
5. Plato, Timaeus, <http://www.gutenberg.org/ebooks/1572>.
6. Lacks, D. J. The unpredictability of electrostatic charging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 6822-6823 (2012).
7. Castle, G. S. P. & Schein, L. B. General model of sphere–sphere insulator contact electrification. *J. Electrostat.* **36**, 165-173 (1995).
8. Frenot, A. & Chronakis, I. S. Polymers and nanomaterials. *Curr. Opin. Colloid In.* **8**, 62-63 (2003).
9. Chen, G., Tanaka, Y., Takada, T. & Zhong, L. Effect of polyethylene interface on space charge formation. *IEEE T. Dielect. El. In.* **11**, 113-121 (2004).
10. Schein, L. B. Recent Progress and Continuing puzzles in electrostatics. *Science* **316**, 1572-1573 (2007).
11. McCarty, L. S. & Whitesides, G. M. Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: contact electrification of ionic electrets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2188-2207 (2008).
12. Liu, C. & Bard, A. J. Electrostatic electrochemistry at insulators. *Nature Mater.* **7**, 505-509 (2008).
13. Lacks, D. J. & Sankaran, R. M. Contact electrification of insulating materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 453001-15 (2011).
14. Greason, W. D. Investigation of a Test Methodology for Triboelectrification. *J. Electrostat.* **49**, 245-256 (2000).
15. Griffiths, D. J. Introduction to Electrodynamics. 3th ed., *Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ*, **1999**.
16. Harrop, P. J. Dielectrics. *Butterworths, London* **1972**.
17. Maxwell, J. C. A Treatise on Electricity and Magnetism. Vol. 1, 3th ed., *Dover, New York* **1892**.

-
18. Feynman, R. P, Leighton, R. B. & Sands, M. The Feynman Lectures on Physics. Vol. 2, 2nd ed., *Addison Wesley* **1971**.
 - 19 . The Future of Colour Electrophotographic Printing to 2015: <http://www.smitherspira.com/the-future-of-colour-electrophotographic-printing-to-2015.aspx>, (12/2012).
 20. Pai, D. M., Springett, B. E. Physics of electrophotography. *Rev. Mod. Phys.* **65**(1), 163-207 (1993).
 21. Gressus, C. L. Characterization of non-conducting materials: a promise of quality and productivity improvements in various industrial fields. *Polym. Int.* **50**, 756-772 (2001).
 22. Watanabe, H., Ghadiri, M., Matsuyamab, T., Ding, Y. L., Pitt, K. G., Maruyamad, H., Matsusaka, S. & Masudad, H. Triboelectrification of pharmaceutical powders by particle impact. *Int. J. Pharm.* **334**, 149-155 (2007).
 23. Karner, S. & Urbanetza, N. A. The impact of electrostatic charge in pharmaceutical powders with specific focus on inhalation-powders. *J. Aerosol Sci.* **42**, 428-445 (2011).
 24. Mazumder, M. K., Horenstein, M. N., Stark, J., Girouard, P., Sumner, R. C., Henderson, B., Sadler, O., Hidetaka, I., Biris, A. & Sharma, R. Characterization of electrodynamic screen performance for dust removal from solar panels and solar hydrogen generators. *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting (IAS)* (2011).
 25. Calle, C. I., Buhler, C. R., McFall, J. L. & Snyder, S. J. Particle removal by electrostatic and dielectrophoretic forces for dust control during lunar exploration missions. *J. Electrostat.* **67**, 89-92 (2009).
 26. Forward, K. M., Lacks, D. J. & Sankaran., R. M. Particle-size dependent bipolar charging of Martian regolith simulant. *Geophys. Res. Lett.* **36**(13), L13201(1-5) (2009).
 27. Ciborowski, J. & Wlodarski, A. On electrostatic effects in fluidized beds. *Chem. Eng. Sci* **17**, 23-32 (1962).
 28. Sowinski, A., Mayne, A. & Mehrani, P. Effect of fluidizing particle size on electrostatic charge generation and reactor wall fouling in gas-solid fluidized beds. *Chem. Eng. Sci.* **71**, 552-563 (2012).
 29. Carmo, J. P., Mendes, P. M., Ribeiro, F., Couto, C. & Correia, J. H. Effects of the ESD protections in the behavior of a 2.4 GHz RF transceiver: problems and solutions. *IEEE Int. Symp. Ind Electron.* **1-5**, 1277-1280 (2008).
 30. Cooper, D. & Linke, R. ESD: another kind of lethal contaminant? *Data Storage* 1-5 (1997).

-
31. Glor, M. Hazards due to electrostatic charging of powders. *J. Electrostat.* **16**(2–3), 175-191 (1985).
32. Nifuku, M., Ishikawa, T. & Sasaki, T. Static electrification phenomena in pneumatic transportation of coal. *J. Electrostat.* **23**(89), 45-54 (1989).
33. Giles, M. R. Electrostatic hazards in liquids and relevante to process chemistry. *Org. Process Res. Dev.* **7**, 1048-105 (2003).
34. Xie, X. N., Chung, H. J., Sow, C. H., Adamiak, K. & Wee, A. T. S. Electrical discharge in a nanometersized air/water gap observed by force microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15562-15567 (2005).
35. Hogue, M. D., Buhler, C. R., Calle, C. I., Matsuyama, T., Luo, W. & Groop, E. E. Insulator–insulator contact charging and its relationship to atmospheric pressure *J. Electrostat.* **61**, 259-268 (2004).
36. 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. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 277-286 (2008).
37. Adamson, A. W., Gast, A. P. Physical Chemistry of Surfaces. 6th ed., *Wiley, New York*, **1997**.
38. Gouveia, R. F., Ducati, T. R. D, Burgo, T. A. L., Rezende, C. A., Bernardes, J. S. & Galembeck, F. Eletrização de dielétricos: novas propostas para resolver velhos problemas. *Quím. Nova* **33**(10), 2103-2107 (2010).
39. Electroneutrality principle: <http://goldbook.iupac.org/E01992.html>, (02/2013).
40. Amin, M. S., Peterson, T. F. & Zahn, M. Advanced Faraday cage measurements of charge and open-circuit voltage using water dielectrics. *J. Electrostat.* **64**(7-9), 424-430 (2006).
41. Ovchinnikova, K. & Pollack, G. H. Can water store charge? *Langmuir* **25**, 542-547 (2009).
42. 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. *J. Phys. Chem. B* **109**, 4631-4637 (2005).
43. Gouveia, R. F., Costa, C. A. R., Galembeck, F. Water vapor adsorption effect on silica surface electrostatic patterning. *J. Phys. Chem. C* **44**, 17193-17199 (2008).
44. Gouveia, R. F., Galembeck, F. Electrostatic Charging of Hydrophilic Particles Due to Water Adsorption. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11381-11386 (2009).
45. Kelvin, L. Contact Electricity of Metals. *Philos. Mag.* **46**, 82-120 (1898).
46. Zisman, W. A. *Rev. Sci. Instrum.* **3**, 367-368 (1932).

-
47. Noras, M. A. Non-Contact Surface Charge/Voltage Measurements. *Trek Application Note* **3001**, 1-8 (2002).
48. Faraday, M. & Tyndall, J. Experimental researches in electricity. *Dent London*, **1922**.
49. Brown, K. L. & Tautfest, G. W. Faraday-cup monitors for high-energy electrons beams. *Rev. Sci. Instrum.* **27**, 696-702 (1956).
50. Nonnenmacher, M., O' Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**(25), 2921-2923 (1991).
51. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, Ch. Atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **56**(9), 930-933 (1986).
52. Mate, C. M., MacClelland, G. M., Erlandsson, R. & Chiang S. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1942-1945 (1987).
53. Munz, M. Force calibration in lateral force microscopy: a review of the experimental methods. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 063001 (2010).
54. Asay, D. B. & Kim, S. H. Direct force balance method for atomic force microscopy lateral force calibration. *Rev. Sci. Instrum.* **77**(4), 043903 (2006).
55. Schwarz, U. D., Köster, O. & Wiesendanger, R. Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments. *Rev. Sci. Instrum.* **67**(7), 2560-2567 (1996).
56. Ogletree, D. F., Carpick, R. W. & Salmeron M. Calibration of frictional forces in atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **67**(9), 3298-3306 (1996).
57. Varenberg, M., Etsion, I. & Halperin, G. An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **74**(7), 3362-3367 (2003).
58. Tocha, E., Schönherr, H. & Vancso, G. J. Quantitative nanotribology by AFM: A novel universal calibration platform. *Langmuir* **22**(5), 2340-2350 (2006).
59. Cain, R. G., Biggs, S. & Page, N. W. Force calibration in lateral force microscopy. *J. Colloid Inter. Sci.* **227**, 55-65 (2000).
60. Cannara, R. J., Eglin, M. & Carpick, R. W. Lateral force calibration in atomic force microscopy: A new lateral force calibration method and general guidelines for optimization. *Rev. Sci. Instrum.* **77**(5), 053701 (2006).
61. Green, C. P., Lioe, H., Cleveland, J. P., Proksch, R., Mulvaney, P. & Sader, J. E. Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* **75**(6), 1988-1996 (2004).
62. Sheiko, S. S., Moller, M., Reuvekamp, E. M. C. M. & Zandbergen, H. W. Calibration and evaluation of scanning-force-microscopy probes. *Phys. Rev. B* **48**(8), 5675-5678 (1993).

-
63. Heinicke, G. Tribochemistry. *Carl Hanser*, Berlin, **1984**.
64. Hsu, S. M., Zhang, J., Zhanfeng, Y. The nature and origin of tribochemistry. *Tribol. Lett.* **13**(2), 131-139, (2002).
65. Novotny, V. J., Pan, X. & Bhatia, C. S. Tribochemistry at lubricated interfaces. *J. Vac. Sci. Technol.* **12**(5), 2879-2886 (1994).
66. Matta C., Eryilmaz O. L., Bouchet, M. I. B., Erdemir, A., Martin, J. M. & Nakayama, K. On the possible role of triboplasma in friction and wear of diamond-like carbon films in hydrogen-containing environments. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 075307 (2009).
67. Vasiliu-Oprea, C. & Dan, F. Macromolecular mechanochemistry. vols. 1-2, *Cambridge International Science Publishing*, Cambridge, **2006**.
68. Kajdas, C. K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. *Tribol. Int.* **38**, 337-353 (2005).
69. Camara, C. G., Escobar, J. V., Hird, J. R. & Putterman, S. J. Correlation between nanosecond X-ray flashes and stick-slip friction in peeling tape. *Nature* **455**(23), 1089-1093 (2008).
70. Hird, J. R., Camara, C. G. & Putterman, S. J. A triboelectric x-ray source. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 133501 (2011).
71. Crowley, J. M. Fundamentals of Applied Electrostatics. *Wiley*, New York, **1986**.
72. Williams, M. W. Triboelectric charging of insulators—evidence for electrons versus ions. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **47**, 1093-1099 (2011).
73. Matsusaka, S.; Maruyama, H.; Matsuyama, T. & Ghadiri, M. Triboelectric charging of powders: a review. *Chem. Eng. Sci.* **65**, 5781-5807 (2010).
74. Friedle, S. & Thomas III, S. W. Controlling contact electrification with photochromic polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7968–7971 (2010).
75. Williams, M. W. What creates static electricity? *Am. Sci.* **100**, 316-323 (2012).
76. Williams, M. W. Triboelectric charging of insulating polymers—some new perspectives. *AIP Adv.* **2**, 010701 (2012).
77. Diaz, A. F. & Felix-Navarro, R. M. A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties. *J. Electrostat.* **62**(4), 277–290 (2004).
78. Baytekin, H. T., Patashinski, A. Z., Branicki, M., Baytekin, B., Soh, S. & Grzybowski, B. A. The mosaic of surface charge in contact electrification. *Science* **333**, 308-312 (2011).

-
79. Terris, B. D., Stern, J. E., Rugar, D. & Mamin, H. Contact electrification using force microscopy. *J. Phys. Rev. Lett.* **63**, 2669-2672 (1989).
80. Knorr, N. Squeezing out hydrated protons: low-frictional-energy triboelectric insulator charging on a microscopic scale. *AIP Adv.* **1**, 022119 (2011).
81. Grzybowski, B. A., Winkleman, A., Wiles, J. A., Brumer, Y. & Whitesides, G. M. Electrostatic self-assembly of macroscopic crystals using contact electrification. *Nature Mater.* **2**, 241-245 (2003).
82. Cardoso, A. H., Leite, C. A. P. & Galembeck, F. Elemental distribution within single latex particles: determination by electron spectroscopy imaging. *Langmuir* **14**(12), 3187-3194 (1998).
83. Cardoso, A. H., Leite, C. A. P. & Galembeck, F. Latex particle self-assembly and particle microchemical symmetry: PS/HEMA latex particles are intrinsic dipoles. *Langmuir* **15**(13), 4447-4453 (1999).
84. Braga, M., Costa, C. A. R., Leite, C. A. P. & Galembeck, F. Scanning electric potential microscopy imaging of polymer latex films: detection of supramolecular domains with nonuniform electrical characteristics. *J. Phys. Chem. B* **105**, 3005-3011 (2001).
85. Galembeck, A., Costa, C. A. R., Silva, M. C. V. M. & Galembeck, F. Scanning electric potential microscopy imaging of polymers: electrical charge distribution in dielectrics. *Polymer* **42**, 4845-4851 (2001).
86. Ducati, T. R. D., Simões, L. H. & Galembeck, F. Charge partitioning at gas–solid interfaces: humidity causes electricity buildup on metals. *Langmuir* **26**(17), 13763–13766 (2010).
87. Bernardes, J. S., Rezende, C. A. & Galembeck, F. Electrostatic patterns on surfactant coatings change with ambient humidity. *J. Phys. Chem. C* **114**(44), 19016–19023 (2010).
88. 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. *J. Electrostat.* **69**, 401-409 (2011).
89. Santos, L. P., Ducati, T. R. D., Balestrin, L. S. B. & Galembeck, F. Water with excess electric charge. *J. Phys. Chem. C* **115**(22), 11226–11232 (2011).
90. Gaussian. 09, Revision A.02, Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
91. Németh, E., Albrecht, V., Schubert, G. & Simon, F. Polymer tribo-electric charging: dependence on thermodynamic surface properties and relative humidity, *J. Electrostat.* **58**, 3-16 (2003).

-
92. Schaffert, R. M. & Oughton, C. D. Xerography: A new principle of photography and graphic reproduction. *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 991-998 (1948).
- 93 Burgo, T. A. L., Francisco, K. R., Ducati, T. R. D., Galembeck, F. & Galembeck, Sergio E. Identification and stability of macro-scopic electrostatic tribocharge patterns formed on PTFE surfaces. *Proceedings of the 2012 Electrostatics Joint Conference*.
94. DeGennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell Univ. Press: Ithaca, pp. 219-240, **1979**.
95. DeGennes, P. G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.* **55**, 572-579 (1971).
96. Elias, H. G. *Macromolecules*. Plenum Press, New York, pp 213–216, **1984**.
97. Gong, D., Xue, Q. & Wang, H. ESCA study on tribochemical characteristics of filled PTFE. *Wear* **148**, 161-169 (1991)
98. Lu, X., Wong, K. C., Wong, P. C., Mitchell, K. A. R., Cotter, J. & Eadie, D. T. Surface characterization of polytetrafluoroethylene (PTFE) transfer films during rolling-sliding tribology tests using Xray photoelectron spectroscopy. *Wear* **261**, 1155-1162 (2006).
99. Gibson, H. W., Pochan, J. M. & Bailey, F. C. Surface analyses by a triboelectric charging technique. *Anal. Chem.* **51**, 483-487 (1979).
100. Mittal, K. L. Adhesion aspects of metallization of organic polymer surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 19-25 (1976).
101. Good, R. J. Theory of cohesive vs adhesive separation in an adhering system. *J. Adhes.* **4**, 133-154 (1972).
102. Leclercq, B., Sotton, M., Baszkin, A. & Ter-Minassian-Saraga, L. Surface modification of corona treated poly(ethylene terephthalate) film: adsorption and wettability studies. *Polymer* **18**, 675-680 (1977).
103. Adam, N. K. The Physics and chemistry of surfaces. 3rd ed., *Oxford University Press*, London, **1941**.
104. Dascalescu, D., Polychronopoulou, K. & Polycarpou, A. A. The significance of tribochemistry on the performance of PTFE-based coatings in CO₂ refrigerant environment. *Surf. Coat. Technol.* **204**, 319-329 (2009).
105. Caruso, M. M., Davis, D. A., Shen, Q., Odom, S. A., Sottos, N. R., White, S. R. & Moore, J. S. Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials. *Chem. Rev.* **109**, 5755-5798 (2009).
106. Allayarov, S. R., Konovalova, T. A., Waterfield, A., Focsan, A. L., Jackson, V., Craciun, R., Kispert, L. D., Thrasher, J. S. & Dixon, D. A. Low-temperature fluorination

of fluoro-containing polymers EPR studies of polyvinylidene fluoride and the copolymer of tetrafluoroethylene with ethylene. *J. Fluorine Chem.* **127**, 1294-1301 (2006).

107. Oshima, A., Seguchi, T. & Tabata, Y. ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE) – II radical formation and reactivity. *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 61-71 (1999).

108. Huheey, J. E. The electronegativity of groups. *J. Phys. Chem.* **69**, 3284-3291 (1965).

109. Dolbier, W. R. Structure, reactivity, and chemistry of fluoroalkyl radicals. *Chem. Rev.* **96**, 1557-1584 (1996).

110. Gavis, J.; Koszman, I. Development of charge in low conductivity liquids flowing past surfaces: A theory of the phenomenon in tubes. *J. Colloid Inter. Sci.* **16**, 375-391 (1961).

111. EL-Adawy, M., Paillat, T., Touchard, G. & Cabaleiro, J. M. Numerical simulation of the electrical double layer development: Physicochemical model at the solid and dielectric liquid interface for laminar flow electrification phenomenon. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **18**(5), 1463-1475 (2011).

112. Klinkenberg, A. & van der Minne, J. L. Electrostatics in the petroleum industry, *Elsevier*, Amsterdam, **1958**.

113. Yatsuzuka, K., Mizuno, Y. & Asano, K. Electrification phenomena of pure water droplets dripping and sliding on a polymer surface. *J. Electrostat.* **32**, 157 -171 (1994).

114. Yatsuzuka, K., Higashiyama, Y. & Asano, K. Electrification of polymer surface caused by sliding ultrapure water. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **32**, 825-831 (1996).

115. Matsui, M., Murasaki, N., Fujibayashi, K., Bao, P. Y. & Kishimoto, Y. Electrification of pure water flowing down a trough set up with a resin sheet. *J. Electrostat.* **31**, 1-10 (1993).

116. Ravelo, B., Duval, F., Kane, S. & Nsom, B. Demonstration of the triboelectricity effect by the flow of liquid water in the insulating pipe. *J. Electrostat.* **69**, 473-478 (2011).

117. Paillat, T., Moreau, E. & Touchard, G. Streaming electrification of a dielectric liquid through a glass capillary. *Ind. Appl. Conference, 2000. Conference Record of the 2000 IEEE* **2**, 743-748.

118. EL-Adawy, M., Paillat, T., Bertrand, Y., Moreau, O. & Touchard, G. Physicochemical analysis at the interface between conductive solid and dielectric liquid for flow electrification phenomenon. *IEEE Trans. Ind. Appl.* **46**(4), 1593-1600 (2010).

119. Gibbings J. Electrostatic charging in the laminar flow in pipes of varying lengths. *J. Electroanal. Chem.* **25**, 497-504 (1970).

-
120. Marinova, K. G., Alargova R. G., Denkov N. D., Velev O. D., Petsev D. N., Ivanov I. B. & Borwankar R. P. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions. *Langmuir* **12**, 2045-2051 (1996).
121. 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. *J. Colloid Interf. Sci.* **309**, 183-188 (2007).
122. Kudin, K. N. & Car R. Why are water-hydrophobic interfaces charged? *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3915-3919 (2008).
123. Yamamoto, S., Bluhm, H., Andersson, K., Ketteler, G., Ogasawara, H., Salmeron, M. & Nilsson, A. In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 184025 (2008).
124. Thomson, W. On a self-acting apparatus for multiplying and maintaining electric charges, with applications to illustrate the voltaic theory. *Proc. R. Soc. A* **16**, 67-72 (1867).
125. Ziaei-Moayyed, M, Goodman, E. & Williams, P. Electrical deflection of polar liquid streams: a misunderstood demonstration. *J. Chem. Educ.* **77(11)**, 1520-1523 (2000).
126. "tribology" *Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica Online Academic*: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/604760/tribology>, (10/2012).
127. Field, J. David Tabor. 23 October 1913 - 26 November 2005. *Biogr. Mems Fell. R. Soc.* **54**, 425-459 (2008).
128. Dowson, D. History of tribology. 2 Ed. *Professional Engineering Publishing*, **1997**.
129. Carnes, K., Gresham, R. M., Canter, N. & Anderson, M. The ten greatest events in tribology history. *Tribol. Lubr. Technol.* **61(6)**, 38-47 (2005).
130. Johnson, K. L. Continuum mechanics modeling of adhesion and friction. *Langmuir* **12**, 4510-4513 (1996).
131. Bowden, F. P. & Tabor, D. Friction and lubrication of solids. *Oxford University Press*, **1950**.
- 132 Johnson, K. L., Kendall, K. & Roberts, A. D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. Lond. A* **324**, 301-313 (1971).
133. Israelachvili, J. N. & Tabor, D. The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm. *Proc. R. Soc. Lond. A* **331**, 19-38 (1972).
134. Tabor, D & Winterton, R. H. S. The Direct measurement of normal and retarded van der Waals Forces. *Proc. R. Soc. Lond. A* **312(1511)**, 435-450 (1969).
135. Israelachvili, J. Intermolecular and surface forces. *Academic Press*, **2004**.

-
136. Loeb, L. B. The basic mechanisms of static electrification. *Science* **102**, 573-576 (1945).
137. Horn, R. G. & Smith, D. T. Contact electrification and adhesion between dissimilar materials. *Science* **256**, 362-364 (1992).
138. Gerde, E. & Marder, M. Friction and fracture. *Nature* **413**, 285-288, (2001).
139. He, G., Muser, M. H. & Robbins, M. O. Adsorbed layers and the origin of static friction. *Science* **284**, 1650-1652 (1999).
140. 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-arranging ions on polymer surfaces. *Langmuir* **28**, 7407-7416 (2012).
141. Akbulut, M., Godfrey Alig, A. R. & Israelachvili, J. N. Triboelectrification between smooth metal surfaces coated with self-assembled monolayers. *J. Phys. Chem. B* **110**, 22271-22278 (2006).
142. Zhu, Y., Kelsall, G. H. & H. Spikes A. Triboelectrochemistry on a nanometre scale. *Tribol. Lett.* **2**, 287-312 (1996).
143. Morris, S., Wood, R. J. K., Harvey, T. J. & Powrie, H. E. G. Electrostatic charge monitoring of unlubricated sliding wear of a bearing steel. *Wear* **255**, 430-443 (2003).
144. Seto, T. Effects of an electric field on the static friction of a metal on a ferroelectric material. *Appl. Phys. Lett.* **67**(3), 442-443 (1995).
145. Grzybowski, B. A., Winkleman, A., Wiles, J. A., Brumer, Y. & Whitesides, G. M. Electrostatic self-assembly of macroscopic crystals using contact electrification. *Nature Mater.* **2**, 241-245 (2003).
146. Truncyte, D., Gutauskas, M., Zebrauskas, S. & Virbalis, J. Triboelectricity in the pairs of polymeric materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, 3532–3537 (2008).
147. Nakayama, K. Tribocharging and friction in insulators in ambient air. *Wear* **194**, 185-189 (1996).
148. Gao, J., Luedtke, W. D., Gourdon, D, Ruths, M., Israelachvili, J. N. & Landman, U. Frictional forces and Amontons' law: from the molecular to the macroscopic scale *J. Phys. Chem. B* **108**, 3410-3425 (2004).
149. Archard, J. F. Elastic deformation and the laws of friction, *Proc. R. Soc. Lond. A* **243**, 190-205 (1957).
150. Makinson, K. R. & Tabor, D. Friction and transfer of polytetrafluoroethylene. *Nature* **201**, 464-476 (1964).

-
151. Marino, M. J., Hsiao, E., Bradley, L. C., Eryilmaz, O. L., Erdemir, A. & Kim S. H. Is ultra-low friction needed to prevent wear of diamond-like carbon (DLC)? An alcohol vapor lubrication study for stainless steel/DLC interface. *Tribol. Lett.* **42**, 285-291 (2011).
152. Burris, D. L. & Sawyer, W. G. Addressing practical challenges of low friction coefficient measurements. *Tribol. Lett.* **35**, 17-23 (2009).
153. Israelachvili J. N., Tandon, R. K. & White, L. R. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous poly(ethylene oxide) solutions. *Nature* **277**, 120-121 (1979).
154. Burris, D. L. Boesl, B. Bourne, G. R. & Gregory Sawyer, W. G. Polymeric nanocomposites for tribological applications. *Macromol. Mater. Eng.* **292**, 387-402 (2007).
155. Guerret-Piécourt, C., Vallayer, J. & Tréheux, D. Limitation induced by electrical charges effects on micromechanisms. *Wear* **254**, 950-958 (2003).
156. Ireland, P. M. Dynamic particle-surface tribocharging: The role of shape and contact mode. *J. Electrostat.* **70**, 524-531 (2012).
157. Baytekin, H. T., Baytekin, B., Incorvati, J. T. & Grzybowski, B. A. Material transfer and polarity reversal in contact charging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 4843-4847 (2012).
158. ASTM G194-08. Standard test method for measuring rolling friction characteristics of a spherical shape on a flat horizontal plane. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (2009).
- 159 Ketterhagen, W. R., Bharadwaj, R. & Hancock, B. C. The coefficient of rolling resistance (CoRR) of some pharmaceutical tablets. *Int. J. Pharm.* **392**, 107-110 (2010).
160. Cain, R. G., Biggs, S. & Page, N. W. Force calibration in lateral force microscopy. *J. Colloid Inter. Sci.* **227**, 55-65 (2000).
161. Sader, J. E., Sanelli, J. A., Adamson, B. D., Monty, J. P., Wei, X., Crawford, S. A., Friend, J. R., Marusic, I., Mulvaney, P. & Bieske, E. J. Spring constant calibration of atomic force microscopy cantilevers of arbitrary shape. *Rev. Sci. Instrum.* **83**(10), 103705 (2012).
162. Green, C. P., Lioe, H., Cleveland, J. P., Proksch, R., Mulvaney, P. & Sader, J. E. Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* **75**(6), 1988-1996 (2004).
163. Fractal dimension measurement in ImageJ:
<http://www.nist.gov/lispix/doc/fractal/image-java-box-count.htm>, (02/2013).
164. Eldredge, K. R. & Tabor, D. The mechanism of rolling Friction. I. The plastic range. *Proc. R. Soc. Lond. A* **229**, 181-198 (1955).

-
165. Tabor, D. The Mechanism of rolling friction. II. The elastic range. *Proc. R. Soc. Lond. A* **229**, 198-220 (1955).
166. Fadeev, A. Y. & McCarthy, T. J. Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis. *Langmuir* **15**, 3759-3766 (1999).
167. Herzberg, W. J., Marian, J. E. & Vermeulen, T. The receding contact angle. *J. Colloid Inter. Sci.* **33**(1), 164-171 (1970).
168. Mate, C. M., MacClelland, G. M., Erlandsson, R. & Chiang S. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1942-1945 (1987).
169. Santos, J. P., Corpart, P., Wong, K. & Galembeck, F. Heterogeneity in styrene-butadiene latex films. *Langmuir* **20**, 10576-10582 (2004).
170. Johnson, K. L. Contact mechanics. *Cambridge Univ. Press*, p. 306 ,**1985**.
171. Bikerman, J. J. Effect of surface roughness on rolling friction. *J. Appl. Phys.* **20**, 971-975 (1949)
172. Francisco, K. R., Burgo, T. A. L. & Galembeck, F. Tribocharged polymer surfaces: solvent effect on pattern formation and modification. *Chem. Lett.* **41**, 1256-1258 (2012).
173. Asay, D. B., Dugger, M. T., Ohlhausen, J. A. & Kim, S. H. Macro- to nanoscale wear prevention via molecular adsorption. *Langmuir* **24**, 155-159 (2008).
174. Liu, Y., Erdemir, A. & Meletis, E. I. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films. *Surf. Coat. Tech.* **82**, 48-56 (1996).
175. Marino, Hsiao, E., Chen, Y., Eryilmaz, O. L., Erdemir, A. & Kim S. H. Understanding run-in behavior of diamond-like carbon friction and preventing diamond-like carbon wear in humid air. *Langmuir* **27**, 12702-12708 (2011).
176. Young, H. D. & Freedman, R. A. Física III: Eletromagnetismo. 12 ed, *Addison Wesley, São Paulo* **2009**.
177. Nussenzveig, H. M. Curso de Física Básica, Vol. 3. 1ª ed, *Edgard Bêcher, São Paulo* **1997**.
178. Roulet, B., Sain Jean M. Image charges revisited: beyond classical electrostatics. *Am. J. Phys.* **68**, 319-324 (2000).
179. Jackson, J. D. Classical Electrodynamics, 3rd ed., *John Wiley & Sons* **1998**.
180. Ramos, A. F. Estudo da Eletrização e do Decaimento de Potenciais Eletrostáticos em Polímeros Isolantes. 2005. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química (UNICAMP), Campinas, **2005**.

-
181. Burgo, T. A. L. Indução e Dissipação de Cargas em Dielétricos: Evidências do Papel da Atmosfera como Reservatório de Cargas. 2009. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química (UNICAMP), Campinas, **2009**.
182. Shahin, M. M. Mass-spectrometric of corona discharges in air at atmospheric pressures. *J. Chem. Phys* **45**, 2600-2605 (1966).
183. Laue, T. M., Hazard, A. L., Ridgeway, T. M. & Yphantis, D. A. Direct determination of macromolecular charge by equilibrium electrophoresis. *Anal. Biochem.* **182**, 377-382 (1989).
184. Halliday, D., Resnick, R. & Walker, J. Fundamentals of physics. 9th ed., *John Wiley & Sons*, pp. 669-675, **2010**.
185. Electricity and Magnetism: <http://ocw.mit.edu/courses/physics/8-02t-electricity-and-magnetism-spring-2005/lecture-notes/chap5capacitance.pdf>, (11/2011).
186. Dhara, M. G., Banerjee, S. Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups. *Prog. Polym. Sci.* **35**(8), 1022-1077 (2010).
187. Winterton, N. Solubilization of polymers by ionic liquids. *J. Mater. Chem.* **16**, 4281-4293 (2006).
188. IUPAC Goldbook: <http://goldbook.iupac.org/UT07280.html>, (10/2012).
189. Tsori, Y. & Steiner, U. Polymers, Liquids and colloids in electric fields: interfacial instabilities, orientation and phase transitions. *Series in Condensed Matter*, vol. 2, *Mainland Press*, Singapore, **2009**.
190. Shelby, J. E. Introduction to glass science and technology. 2nd ed., *RCS*, pp. 89, **2005**.
191. Doremus, R. H. Glass Science. 2nd ed., *John Wiley & Sons*, New York, pp. 184-194 & 241-285, **1994**.
192. Iler, R. K. The chemistry of silica. *John Wiley & Sons*, New York, pp. 172-210, **1979**.