



**CNEN/SP**

---

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**DETERMINAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL ZETA NO  
PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE BORO EM  
SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO**

**Maria Helena de Oliveira SAMPA, Laércio Antonio VINHAS e  
Eddy SEGURA PINO**

**IPEN-Pub-336**

**MAIO/1991**

**DETERMINAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL ZETA NO PROCESSO DE  
DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE BORO EM  
SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO**

**Maria Helena de Oliveira SAMPA, Laércio Antonio VINHAS e  
Eddy SEGURA PINO**

**DEPARTAMENTO DE APLICAÇÕES NA ENGENHARIA E NA INDÚSTRIA**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO – BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B12.10**

**BORON  
ELECTROPHORESIS  
ELECTRODEPOSITION  
ALUMINIUM  
SUBSTRATES  
ELECTROLYTES  
ELECTRODES  
NEUTRON DETECTORS**

---

**IPEN - Doc - 3965**

**Aprovado para publicação em 28/03/91.**

**Note: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

**DETERMINAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL ZETA NO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA DE BORO EM SUBSTRATOS DE ALUMÍNIO.\***

**Maria Helena de Oliveira SAMPA, Laércio  
Antonio VINHAS e Eddy SEGURA PINO**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - Brasil**

**RESUMO**

Neste trabalho é apresentada uma breve introdução do processo eletroforético seguido de um tratamento experimental detalhado da técnica utilizada na determinação e otimização do potencial Zeta, principalmente em função da concentração do eletrolito utilizado no processo de deposição eletroforética de boro de alta pureza, em substratos de alumínio de grandes superfícies utilizados como eletrodos em detectores de nêutrons.

\* Trabalho apresentado no 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, realizado em Águas de São Pedro, São Paulo, Brasil, dezembro 9-12, 1990.

2/3/4

**DETERMINATION AND OPTIMIZATION OF THE ZETA POTENTIAL  
IN BORON ELECTROPHORETIC DEPOSITION ON ALUMINIUM  
SUBSTRATES.\***

**Maria Helena de Oliveira SAMPA, Laércio  
Antonio VINHAS e Eddy SEGURA PINO**

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - Brasil

**ABSTRACT**

In this work we present an introduction of the electrophoretic process followed by a detailed experimental treatment of the technique used in the determination and optimization of the zeta-potential, mainly as a function of the electrolyte concentration, in a high purity boron electrophoretic deposition on aluminium substrates used as electrodes in neutron detectors.

\* Paper presented at 99 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, held in Águas de São Pedro, São Paulo, Brazil, December 9-12, 1990.

## INTRODUÇÃO

A deposição eletroforética é um processo no qual as partículas de um determinado material, suspensas em um líquido, migram sob a influência de um campo elétrico, e depositam-se em um eletrodo imerso na suspensão.

O material a ser depositado, metal ou não metal, tem que ser insolúvel no meio de dispersão e estar finamente dividido, com tamanho de partículas em torno de 0,1µm a 0,6µm. [1]

Normalmente, em deposição eletroforética, adiciona-se um eletrólito, também denominado ativador, que é uma substância iônica adsorvida na interface líquido-sólido, com a finalidade de aumentar o potencial eletrocinético (potencial zeta) e manter a estabilidade da suspensão aumentando conseqüentemente a taxa de deposição [2].

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para a deposição de boro, em substratos de alumínio, por um processo eletroforético, e verificar a mobilidade das partículas de boro em uma suspensão de álcool isopropílico em função da concentração do eletrólito de cloreto de magnésio adicionado.

## FORMAÇÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA

A maior parte das substâncias sólidas adquire uma carga elétrica superficial em um meio líquido, sendo que os possíveis mecanismos de criação dessas cargas podem ser a ionização, a dissolução ou a adsorção de íons. [3]

Essa carga superficial no meio líquido, tem influência na distribuição dos íons próximos a ela. Os íons, de carga oposta, denominados de contra-íons, são atraídos pela superfície, e os íons de carga igual, os co-íons ,

são repelidos pela superfície, resultando desse modo, na formação de dupla camada elétrica. [4]

A figura 1 mostra esquematicamente uma dupla camada elétrica ao redor de uma partícula e seus respectivos potenciais elétricos, conforme o conceito introduzido originalmente por Helmholtz e desenvolvido posteriormente por Smoluchowski, Gouy-Chapman e Stern. [5]

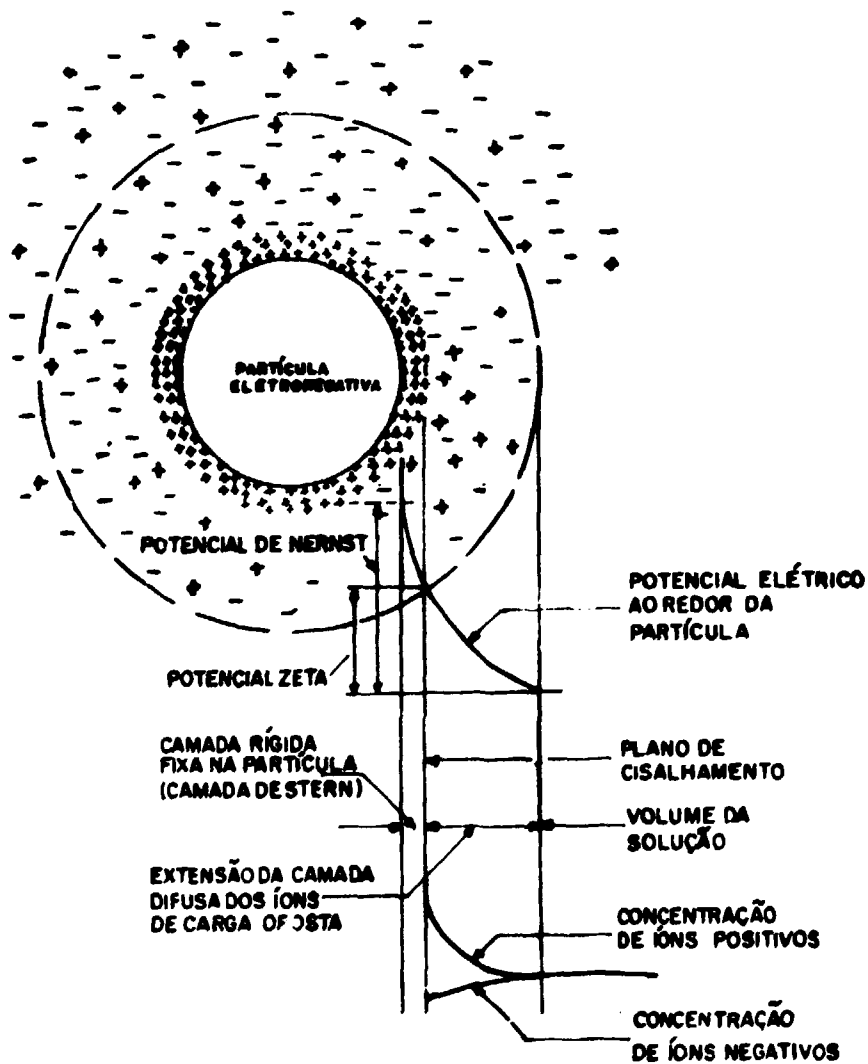


Fig. 1 - Esquema da dupla camada elétrica ao redor de uma partícula carregada negativamente, e seus respectivos potenciais.

Estes pesquisadores sugerem um modelo para a dupla camada elétrica, a qual está formada por uma camada rígida carregada onde os íons estão adsorvidos especificamente a uma camada que se estende dentro da solução onde os íons de carga oposta se distribuem de maneira difusa.

O comportamento eletrocinético da partícula vai depender da diferença de potencial entre o plano de cisamento da superfície carregada e do volume da solução, conforme pode ser visualizado na figura 1. Esse potencial é denominado potencial eletrocinético ou potencial zeta ( $\zeta$ ).

#### CONCEITO DE VELOCIDADE ELETROFORÉTICA

A teoria eletrocinética foi desenvolvida com base na teoria de dupla camada elétrica e na teoria do fluxo de líquidos. A relação desenvolvida por Helmholtz e Von Smoluchowski, [5] para calcular a velocidade eletroforética de uma partícula não condutora em meio líquido, sobre a influência de um campo elétrico é:

$$\frac{\bar{U}}{\bar{E}} = \frac{\epsilon \zeta}{4 \pi \eta} \quad (1)$$

onde  $\bar{U}$  é a velocidade eletroforética,  $\bar{E}$  o campo elétrico aplicado,  $\zeta$  é o potencial eletrocinético (ou zeta) e  $\epsilon$  e  $\eta$  representam a constante dielétrica e o coeficiente de viscosidade respectivamente, do líquido em volta da partícula. A relação  $\bar{U}/\bar{E}$  é denominada mobilidade eletroforética.

Logo após a aplicação de um campo elétrico num sistema de processo eletroforético, este sistema atinge um estado estacionário no qual as partículas se deslocam a uma velocidade constante. Na figura 2 é mostrada esquematicamente as forças que atuam sobre uma partícula.

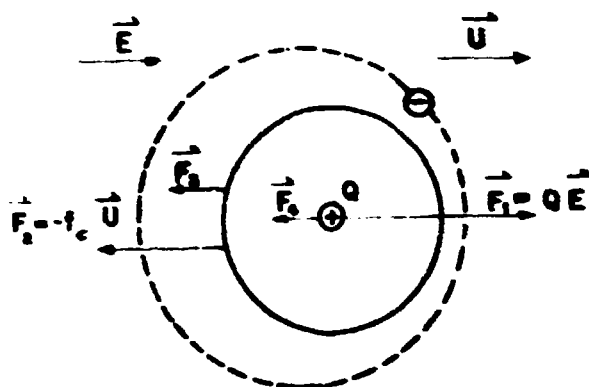


Fig. 2 - Forças na eletroforese

$\vec{F}_1$  é a força exercida pelo campo elétrico  $\vec{E}$  sobre a carga  $Q$  da partícula e é dada pela relação  $\vec{F}_1 = Q\vec{E}$ .

A força  $\vec{F}_2$  representa o atrito dinâmico entre a partícula e o fluido e é expressada pela relação:  $\vec{F}_2 = -6\pi\eta a \vec{U}$ , onde  $a$ , é o raio da partícula. As outras forças,  $\vec{F}_3$  e  $\vec{F}_4$  tem origem na ação do campo elétrico sobre os pequenos íons do eletrólito que na vizinhança da partícula tem uma carga oposta a ela, e que no processo de formação da dupla camada se distribuem desproporcionalmente formando uma atmosfera iônica a seu redor.

A força  $\vec{F}_3$ , denominada força de retardamento, é produzida pelo efeito denominado "retardamento eletroforético" no qual o campo elétrico atuando sobre os íons da atmosfera iônica gera uma força sobre estes íons a qual é transferida as moléculas do solvente e o fluxo resultante causa esta força de retardamento.

Outro efeito do campo elétrico aplicado é de produzir um deslocamento dos centros de distribuição das cargas elétricas da partícula e da atmosfera iônica o qual por ação das forças de Coulomb tendem a ser restituídos nas suas posições originais; este processo se produz num

tempo finito chamado de "tempo de relaxação". No regime estacionário o centro de distribuição da atmosfera iônica constantemente fica atrás do centro da partícula produzindo uma força,  $\bar{F}_4$ , sobre a partícula de efeito retardador. Os efeitos que geram  $\bar{F}_3$  e  $\bar{F}_4$  são os mesmos que os definidos na teoria de Debye - Hückel sobre condutividade de eletrólitos fortes.

No estado estacionário a soma das forças é igual a zero de modo que a velocidade  $\bar{U}$  pode expressar-se como:

$$\bar{U} = \frac{1}{f_c} (Q\bar{E} + \bar{F}_3 + \bar{F}_4) \quad (2)$$

onde  $f_c = 6\pi\eta a$  que é o coeficiente de atrito da partícula.

Na determinação analítica das forças  $\bar{F}_3$  e  $\bar{F}_4$  devem ser considerados vários parâmetros tais como: potencial electrocinético, as dimensões das partículas a distribuição das cargas elétricas descritas na dupla camada elétrica e a mobilidade dos íons pequenos na solução do sistema electroforético.

#### A INFLUÊNCIA DA ADSORÇÃO DE ÍONS NO FENÔMENO ELETROCI-NÉTICO

Os íons adsorvidos sobre um sólido estão fixados à sua superfície por forças electrostáticas e/ou por forças de Van der Waals, suficientemente fortes para se sobreporem à agitação térmica, e são considerados como parte do sólido. [6]

A influência da adição de eletrólitos nos efeitos electrocinéticos pode ser descrita em termos da variação do potencial zeta e pode ser explicada com o auxílio da teoria da dupla camada elétrica proposta por Stern.

Estudos realizados [7] têm mostrado que a adição de certos eletrólitos em uma suspensão, aumenta o seu potencial zeta e conseqüentemente a velocidade das partículas sobre a influência de um campo elétrico constante.

A presença do eletrólito permite também manter a estabilidade da suspensão aumentando a taxa de deposição em uma deposição eletroforética.

Por outro lado, um aumento significativo da concentração do eletrólito pode conduzir a uma compressão da camada elétrica o que provocaria uma redução no potencial zeta e conseqüentemente influenciaria o rendimento de deposição.

A quantidade de eletrólito necessária para otimizar o potencial zeta de uma suspensão deve ser determinada experimentalmente.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Para a realização da deposição de boro por eletroforese, a suspensão é preparada colocando-se esse material em uma quantidade pré-determinada de álcool isopropílico, adicionando-se em seguida o cloreto de magnésio que atuará como eletrólito.

Para estabelecer a concentração deste eletrólito que fornece maior velocidade eletroforética às partículas de boro na suspensão, mediu-se o potencial zeta para as várias concentrações de cloreto de magnésio adicionado.

As medidas do potencial zeta foram realizadas utilizando-se o procedimento denominado micro-eletroforese. Neste processo a amostra é colocada em uma célula de medida e o movimento das partículas é observado por meio de um microscópio.

Aplica-se uma diferença de potencial entre os ele

trodos que compõe a célula e como as partículas são carregadas, elas se movem em direção ao eletrodo oposto a sua carga. A velocidade das partículas em função do campo elétrico aplicado, também chamada mobilidade eletroforética, é proporcional ao potencial zeta.

O equipamento utilizado para medir o potencial zeta foi o Zeta Meter System 3.0, mostrado esquematicamente na figura 3. Suas partes principais são a célula de medida da eletroforese, o microscópio para observação da mobilidade das partículas e de um dispositivo eletrônico que registra a velocidade das partículas.

A velocidade eletroforética é determinada medindo-se o tempo necessário para uma partícula percorrer uma distância calibrada e fixa na escala da ocular. A velocidade é registrada pela unidade de medida que possui um microprocessador para calcular o potencial zeta ou a mobilidade eletroforética

Na tabela 1 são mostrados os valores médios do potencial zeta, obtidos após 50 determinações, em função da concentração de cloreto de magnésio adicionado numa suspensão de boro em álcool isopropílico, e aplicação de uma diferença de potencial de 300V entre os eletrodos.

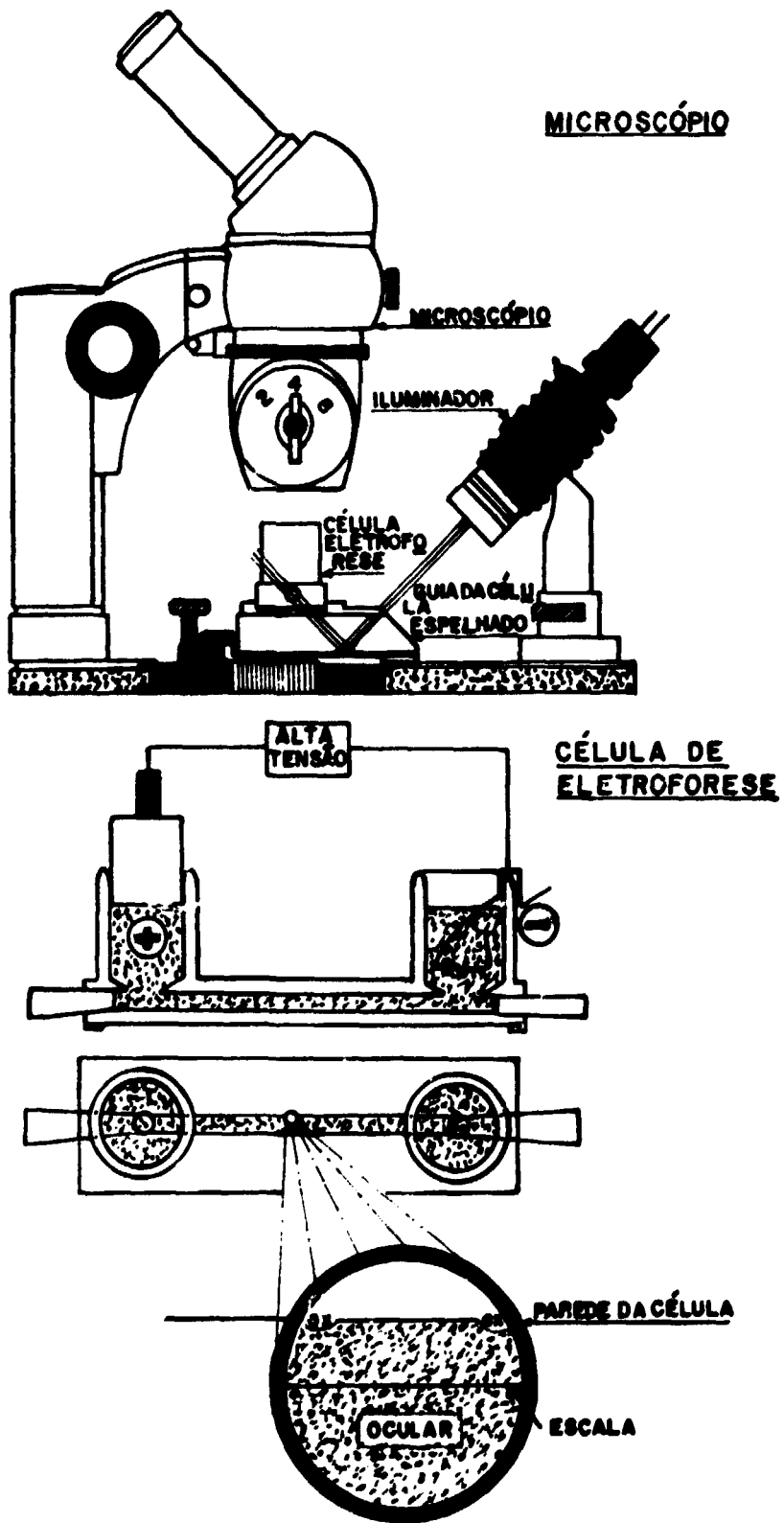


Fig. 3 - Sistema para medida do Potencial Zeta.

**Tabela 1 - Medidas do potencial zeta para várias concentrações de cloreto de magnésio adicionado à suspensão de boro.**

<b>[MgCl<sub>2</sub>] (ppm)</b>	<b>Potencial zeta (mV)</b>
-	- 2,3 ± 0,6
4	+ 3,2 ± 0,3
6	+ 3,3 ± 0,4
8	+ 5,2 ± 0,8
10	+ 5,3 ± 0,9
14	+ 6,2 ± 0,6
16	+ 6,3 ± 0,7
20	+ 7,4 ± 0,9
40	+ 8,5 ± 1,1
60	+ 9,9 ± 1,2
80	+ 10,5 ± 1,2
100	+ 10,2 ± 1,4
200	+ 9,9 ± 1,1
300	+ 11,6 ± 1,6
400	+ 10,3 ± 1,7
500	+ 10,4 ± 1,5
1000	+ 9,5 ± 1,1
2000	+ 10,3 ± 1,3
3000	+ 5,2 ± 1,4

## CONCLUSÕES

Inicialmente, observou-se que sem a adição do eletrólito de cloreto de magnésio, as partículas de boro na suspensão de álcool isopropílico, estavam carregadas negativamente e apresentando uma baixa mobilidade eletroforética.

Com a adição de 4ppm de cloreto de magnésio, verificou-se uma mudança na carga das partículas devido a adsorção do eletrólito na superfície das partículas de boro e conseqüentemente um aumento do potencial zeta.

Essas medidas mostram que a concentração de eletrólito que fornece maior velocidade eletroforética às partículas de boro na suspensão está acima de 60ppm, sendo que a partir dessa concentração até 2000ppm os valores dos potenciais zeta se mantêm praticamente constante.

Com a adição de 3000ppm de cloreto de magnésio verificou-se uma redução do potencial zeta e conseqüentemente da velocidade eletroforética das partículas de boro. Este comportamento, provavelmente, é ocasionado pela compressão da camada difusa da dupla camada elétrica das partículas.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Sr. Wilson Eisi Yamasaki e a Sr<sup>a</sup> Renata A.L. Capuzzi, da AKZO LTDA., pela colaboração durante a execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. GUTIERREZ, C.P.; MOSLEY, J.R.; WALLACE, T.C. Electrophoretic deposition: a versatile coating method. J. Electrochem. Soc., 109(10): 923-7, 162.

2. SHYNE, J.J.; BARR, H.N.; FLETCHER, W.D.; SCHEIBLE, H.G. Electrophoretic deposition of mettalic and composite coatings. In: AES:42 Annual Convention. Cleveland, Ohio, 1955. (Separata).
3. VERWEY, E.J.W. The electrical double layer of oxidic substances specially in non-aqueous media. Rec. Trav. Chim. Rays-Bas, 60: 625-33, 1941.
4. RIDEAL, E.K. The electrical double layer. Trans. Faraday Soc., 36: 1-4, 1940.
5. RIDDICK, T.M. Control of emulsion stability through zeta potencial. Am Perfurmer Cosmet., 85: 31-6, 1970.
6. GLASSTONE, S. An Introduction of eletro-chemistry. London, Van Nostrand, 1942.
7. AVGUSTINIK, A.I.; ALEKEEV, V.P.; ZHURAVLEV, G.I.; OKHOTNIKOVA, S.I. Formation of coating of Al, Nb, Ge and their mixture of niobium supports by electrophoresis. J. Appl. Chem. USSR. (Engl. Transl), 48(2): 426-8, 1975.