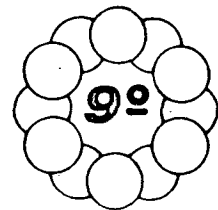




Determinação e Otimização do Potencial Zeta no Processo de Deposição Eletroforética de Boro em Substratos de Alumínio.



cbecimat



Maria Helena de Oliveira Sampa*
Laércio Antonio Vinhas**
Eddy Segura Pino*
* IPEN/CNEN-SP ** Inst. de Radioproteção e Do
simetria - RJ

SUMÁRIO

Este trabalho descreve a técnica de determinação e otimização do potencial zeta em função da concentração do eletrólito, utilizado no processo de deposição de boro de alta pureza, em substratos de alumínio de grandes superfícies.

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 consequentemente 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 da 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-Champman e Stern. [5]

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

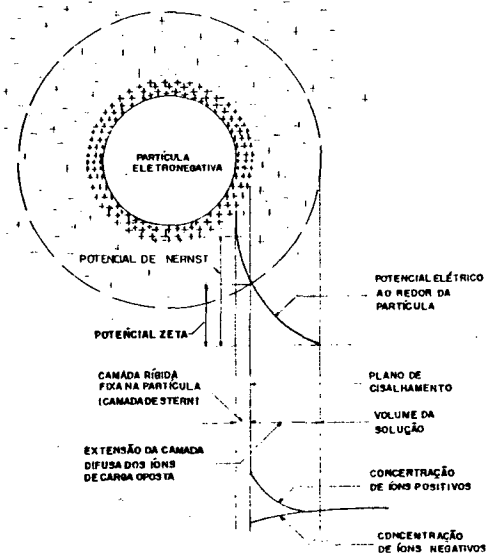


Fig. 1. Esquema da dupla camada elétrica ao redor de uma partícula carregada negativamente, e seus respectivos potenciais

íons de carga oposta se distribuem de maneira difusa.

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

CONCEITO DE VELOCIDADE ELETRFORÉTICA

A teoria eletrocinética foi desenvolvida com base na teoria da dupla camada elétrica e na teoria do fluxo de líquidos.

A relação desenvolvida por Helmholtz e Von Smoluchowski, [5] para calcular a velocidade

de eletroforética de uma partícula não condutora em um meio líquido, sobre a influência de um campo elétrico é:

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

onde \vec{U} é a velocidade eletroforética, \vec{E} o campo elétrico aplicado, ζ é o potencial eletrocinético (ou zeta) e ϵ e η representam a constante dielétrica e o coeficiente de viscosidade respectivamente, do líquido em volta da partícula. A relação \vec{U}/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.

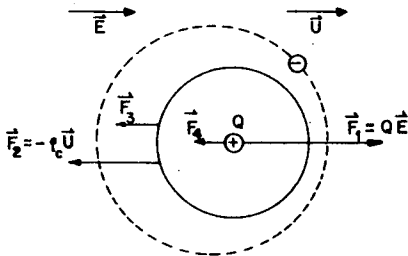


Fig. 2 Forças na eletroforese

\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, \vec{F}_4 , sobre a partícula de efeito retardador. Os efeitos que geram \vec{F}_3 e \vec{F}_4 são os mesmos que os definidos na teoria de Débye - Hückel sobre condutividade de eletrólitos fortes.

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

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

onde $fc = 6$ a que é o coeficiente de atrito da partícula.

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

A INFLUÊNCIA DA ADSORÇÃO DE ÍONS NO FENÔMENO ELECTROKINETICO

Os íons adsorvidos sobre um sólido estão fixados à sua superfície por forças eletrostáticas 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 eletrocinéticos 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 consequentemente 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 consequentemente 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 eletrodos 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.

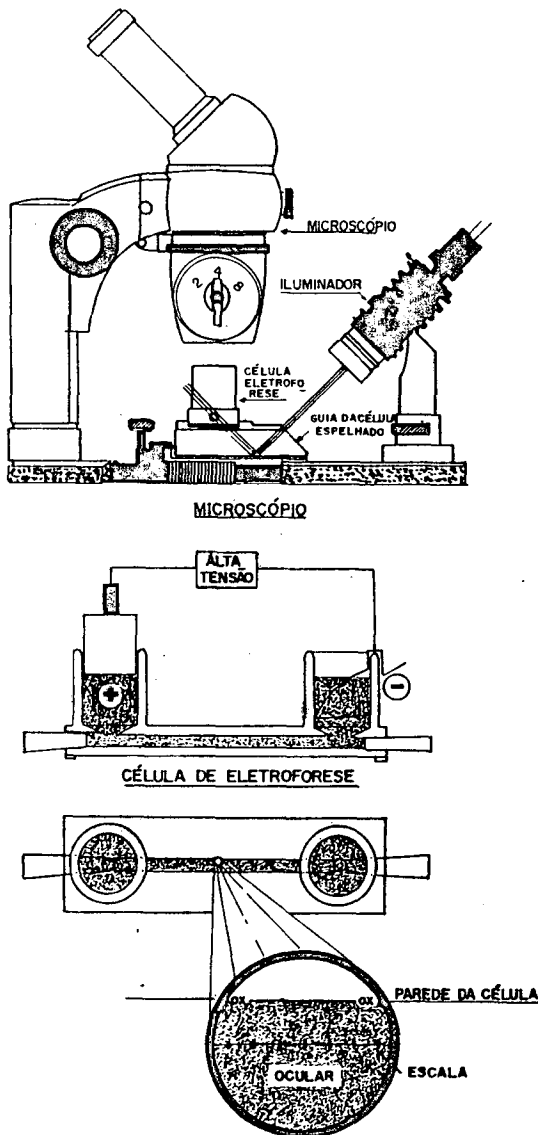


Fig. 3. Zeta Meter System 3.0

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.

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

[MgCl ₂] (ppm)	Potencial zeta (mV)
-	- 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 consequentemente 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 consequentemente 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 Yamasakie e a Sra. 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, 1962
- [2] Shyne, J.J.; Barr, H. N.; Fletcher, W. D.; Scheible, H. G. Electrophoretic deposition of metallic 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., Alekseev, V.P.; Zhuravlev, G.I.; Okhotnikova, S.I. Formation of coating of Al, Nb, Ge and their mixture of niobium supports by eletrophoresis. J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl), 48 (2): 426-8 1975.

SUMMARY

In this work it is describe a technique to determine and optimize the zeta-potencial as a function of electrolyte concentration, used in a process of boron eletrophoresis deposition on aluminum substrates of great dimensions.