

INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DE NANOFLUIDOS FUNCIONAIS E MULTIFUNCIONAIS PREPARADOS COM NIOBATO FERROELÉTRICO E FERRITA PARAMAGNÉTICA VIA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Priscila S. Castro; Felipe S. Bellucci ; Marcos A. L. Nobre
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
C.P. 467, CEP 19060-900, Presidente Prudente – SP, Brasil.
e-mail: castro.priscilas@gmail.com

Resumo

Nanofluidos funcionais e multifuncionais com butoxietanol como fase contínua e nanopartículas funcionais das fases cerâmicas óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, do óxido paramagnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e do compósito obtido pela mistura de massas iguais de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fase dispersa foram preparados e investigados. Ambas as fases óxidos monofásicos e cristalinos foram preparadas pela rota química intitulada método poliol modificado. A determinação e a evolução dos parâmetros dielétricos dos nanofluidos foram realizadas através da técnica de espectroscopia de impedância utilizando um periférico para líquidos e nanofluidos com geometria cilíndrica semelhante a um capacitor coaxial. A faixa de frequência utilizada foi de 5 Hz a 13 MHz, em temperatura e pressão ambiente. Os diagramas de impedância foram ajustados via circuitos elétricos equivalentes a partir dos quais foi possível determinar a capacitância e a constante dielétrica dos nanofluidos. A evolução do comportamento da permissividade dielétrica para cada nanofluido é discutida.

Palavras chaves: Fases Cerâmicas $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$; Nanofluido; Nanofluido compósito; Espectroscopia de impedância; Caracterização dielétrica

INTRODUÇÃO

A estrutura Tetragonal Tungstênio Bronze TTB pode ser considerada como uma derivada da perovskita clássica ⁽¹⁾. Materiais cerâmicos com estrutura do tipo (TTB), assim como materiais com estrutura perovskita possuem propriedades ópticas elétricas, piezoeletricas, coeficiente piroelétrico ⁽²⁾, alta polarização e alta constante dielétrica ⁽³⁾. Cerâmicas dielétricas com alto desempenho são materiais chave em ressonadores e capacitores de temperatura ⁽⁴⁾. Alguns óxidos polications ferroelétricos são de grande interesse no progresso das telecomunicações em microondas, envolvendo telecomunicação wireless, transmissão via satélites ⁽⁴⁾, aplicações em capacitores, atuadores ⁽⁵⁾, sensores piroelétricos, filtros de superfície de onda acústica, dispositivos ópticos elétricos e outros dispositivos relativos ⁽²⁾. Óxidos polications ferroelétricos $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) e, paramagnéticos $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram sintetizado pelo Método Poliol modificado ⁽⁶⁾.

O estudo das propriedades elétricas e dielétricas de nanofluidos permite a aquisição de um conjunto de propriedades únicas necessárias ao desenvolvimento de inúmeras aplicações industriais tais como: micro-canais de resfriamento em circuitos integrados (reforçada através das suas propriedades térmicas), produção (através de redução de transporte lubrificantes e novos revestimentos superficiais), aplicações farmacêuticas e de transformações químicas ⁽⁷⁾, tintas funcionais (blindagem magnética), selos magnéticos e líquidos para calibração de aparelhos ⁽⁸⁾. Quando comparadas com o líquido puro, fase dispersante do nanofluido, os parâmetros mais relevantes são: aumento significativo da condutividade térmica, transferência de calor e propriedades de ebulição ⁽⁹⁾.

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos ⁽¹⁰⁾, cerâmicas semicondutoras ⁽¹¹⁾, cerâmicas ferroelétricas ^(12, 13) e antiferroelétricas ⁽¹⁴⁾, cristais, tecido e fluidos biológicos, concretos, suspensões diluídas, óleos naturais e sintéticos e nanofluidos.

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades dielétricas de nanofluidos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF), de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) e de compósitos KSN + NZF via espectroscopia de impedância, observando as modificações que a adição das nanopartículas causam ao fluido.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da Fase KSN e ZNF

A fórmula molecular, peso molecular e origem dos reagentes utilizados na síntese da fase KSN de acordo com a estequiometria $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos reagentes utilizados na síntese da fase KSN pelo MPM.

Nome	Fórmula Química	Peso Molecular	Origem
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63 g/mol	Vetec
Nitrato de Potássio	KNO_3	101,11 g/mol	Vetec
Sal Complexo de Níóbio	$\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	447,06 g/mol	CBMM – Araxá

Os reagentes de partida utilizados na síntese da fase NZF, precisamente pesados de acordo com a estequiometria $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ seguem listados na Tabela 2.

Tabela 2. Características dos reagentes utilizados na síntese da fase NZF pelo MPM.

Nome	Fórmula Química	Peso Molecular	Origem
Óxido de Níquel	Ni_2O_3	165,4 g/mol	Vetec
Óxido de Ferro	Fe_2O_3	159,6 g/mol	Vetec
Óxido de Zinco	ZnO	81,40 g/mol	Vetec

O Método Poliol Modificado é uma modificação do Método Poliol consistindo na dissolução em ácido nítrico, HNO_3 (NUCLEAR) de todos os óxidos metálicos que fazem parte da estequiometria de cada fase cerâmica sintetizada. Após a dissolução, foi adicionado a cada sistema, etilenoglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (NUCLEAR). Para elevar a temperatura à aproximadamente 300°C utilizou-se um agitador magnético. O aumento da temperatura em ambos os casos provocou a liberação de um gás amarelado, devido a decomposição do grupo NO_3 . A pré-calcinação e calcinação das amostras foram feitas com a utilização de um forno do tipo câmara INTI.

A pré-calcinação foi realizada em duas etapas, sob atmosfera de N_2 com fluxo de 300 ml/min. Na primeira etapa, a partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min. até atingir a temperatura de 150 °C, a qual foi mantida constante durante 2 horas. Na seqüência, mantendo a mesma taxa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 300 °C, sendo mantida por 1 hora. O pó precursor foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado por peneira de 325 mesh. A calcinação do pó precursor foi da temperatura ambiente até 700°C com taxa de aquecimento de 5 °C/min. com fluxo constante de ar de 7 l/min. e permaneceu durante 3 horas nessa temperatura. O resfriamento foi realizado a taxa natural com mesmo fluxo de ar.

A Figura 1 mostra o fluxograma de síntese do óxido ferroelétrico a) KSN e da ferrita b) NZF.

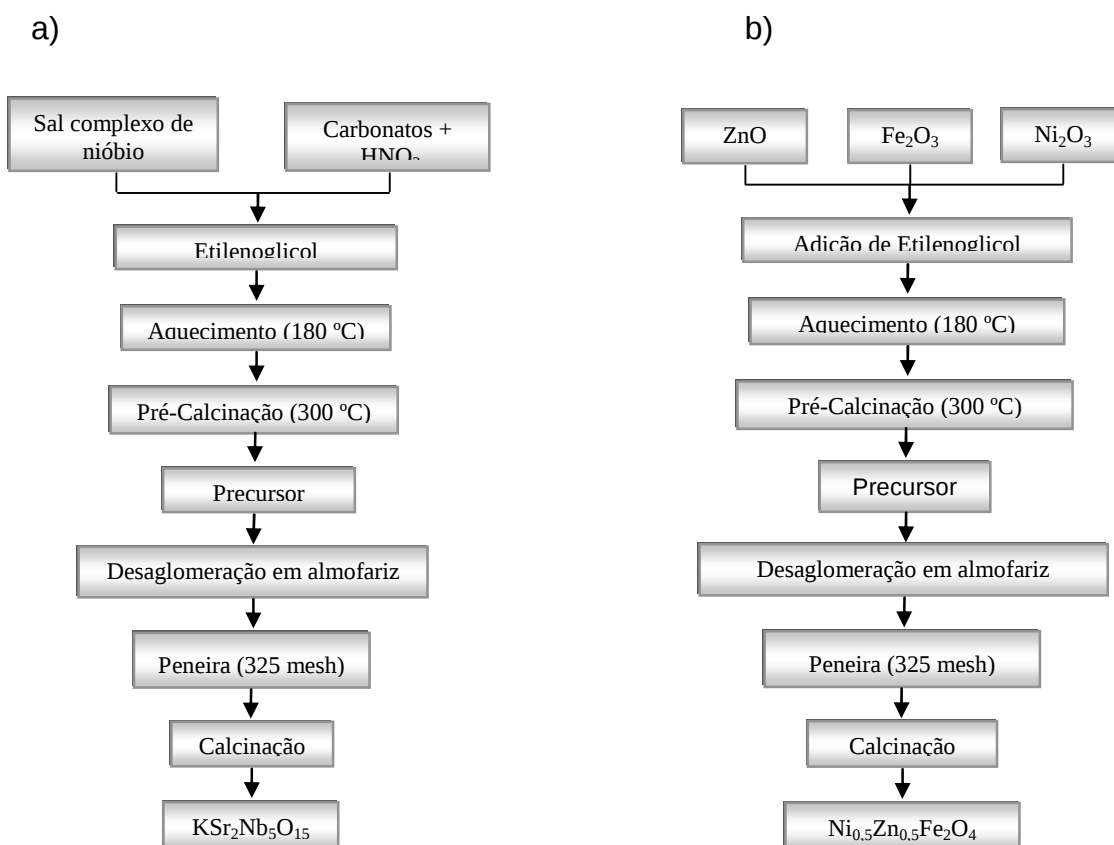


Figura 1. Fluxograma de síntese a) óxido ferroelétrico KSN e b) óxido paramagnético NZF

Por difrações de raios X determinou-se o tamanho médio de cristalito da fase cerâmica $KSr_2Nb_5O_{15}$ e $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como sendo igual a 54,0 nm e 19,0 nm respectivamente.

Preparação das suspensões

A suspensão de nanopartículas foi preparada utilizando o 2-butoxietanol (BTXOL) como meio hospedeiro para as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Foi utilizado 1% em peso da fase cerâmica de KSN suspensas em BTXOL e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. O mesmo procedimento foi realizado na preparação das suspensões da fase cerâmica ZNF. O compósito multifuncional foi obtido pela mistura de massas iguais das fases cerâmicas óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ e do óxido paramagnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, tendo como fase continua o (BTXOL). Todas as caracterizações elétricas das suspensões foram realizadas em um intervalo máximo de 30 min, evitando um eventual processo de sedimentação.

Periférico de Caracterização Dielétrica

A célula para a caracterização dielétrica de líquidos e suspensões é constituída de 6 peças cilíndricas de alumínio e nylon. Em alumínio têm-se o eletrodo externo no formato de um copo, o anel interno, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento. Em nylon têm-se a base para o eletrodo interno e a tampa da célula além de 2 anéis de isolamento acoplados ao anel interno e ao anel de guarda. A Figura 2 ilustra a célula de medidas dielétrica e suas componentes.

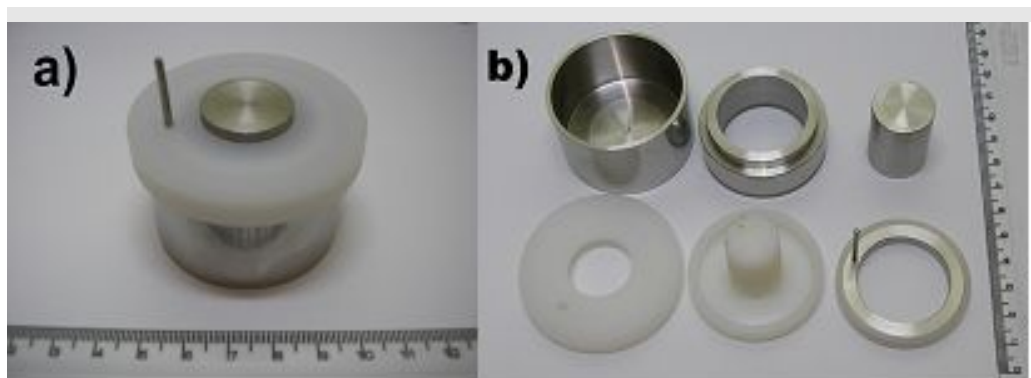


Figura 2: Fotografia da célula de medida de permissividade dielétrica com suas peças constituintes: a) célula montada e b) peças constituintes

O fator geométrico Λ que caracteriza a célula de medida com espaçamento de 5mm entre os eletrodos é igual $\Lambda = 0,3329m$.

Caracterização dielétrica por espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância, técnica de caracterização elétrica e dielétrica em frequência variável, consiste em submeter uma amostra a uma tensão senoidal de amplitude fixa (V_0), de forma que a tensão sobre a amostra evolua no tempo de acordo como na Equação (2):

$$V(\omega) = V_0 \exp j\omega t \quad (2)$$

onde: $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular,

Como resposta a aplicação de $V(t)$, monitora-se a corrente alternada $I(t)$, a qual evolui no tempo de acordo com a Equação (3):

$$I(\omega) = I_0 \exp j(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

onde I_0 é a amplitude da corrente e φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente.

Assim valores de impedância, $Z^*(\omega)$, são obtidos pela Equação (4).

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp j(\omega t + \varphi)} = |Z^*| \exp(-j\varphi) \quad (4)$$

A partir das relações de transformação de Euler, a equação (4) pode ser reescrita na forma de um número complexo representado em coordenadas cartesianas de acordo com a Equação (5):

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j \text{Im}(Z^*) \quad (5)$$

onde $\text{Re}(Z^*)$ representa a parte real da impedância, $\text{Im}(Z^*)$ representa a parte imaginária da impedância e j é o operador imaginário.

Em geral, $Z^*(\omega)$ é uma resposta aparente, desde que representa uma soma de todas as contribuições eletroativas do sistema caracterizado.

Assim, a impedância de um nanofluido $Z_{NF}^*(\omega)$ pode ser escrita, *a priori*, como a soma da contribuição do fluido e das nanopartículas como na equação (6).

$$Z_{NF}^*(\omega) = Z_F^*(\omega) + Z_{NP}^*(\omega) \quad (6)$$

A permissividade dielétrica ou constante dielétrica ε pode ser definida de acordo com a equação (7).

$$\varepsilon = \frac{C}{\varepsilon_0 \Lambda} \quad (7)$$

onde ε_0 permissividade dielétrica do vácuo e Λ é o fator geométrico que caracteriza a célula de medida.

As perdas dielétricas, de cada nanofluido, podem ser investigadas através do parâmetro tangente das perdas, a qual expressa a magnitude das perdas determinadas por mecanismo de condução dependente da frequência de medida. O parâmetro tangente das perdas, $\tan \delta$, é dado pela equação (8):

$$\tan \delta = \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \quad (8)$$

A caracterização dielétrica das amostras foi realizada por espectroscopia de impedância utilizando uma célula de caracterização dielétrica tipo capacitor coaxial acoplado a um analisador de impedância Novocontrol modelo α -analyser. O intervalo de frequência em que as medidas foram realizadas foi de 5 Hz a 10 MHz, com um potencial aplicado de 500 mV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os parâmetros dielétricos dos nanofluidos funcional que contem as fases $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (NF – KSN) e $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NF – NZF) e do nanofluido compósito multifuncional que contem ambas as fases cerâmicas (NF – KSN-NZF) podem ser calculados através do diagrama de impedância apresentado na Figura 4, já normalizado com o fator geométrico.

Neste diagrama, os pontos representam os dados experimentais e a linha contínua o ajuste teórico realizado. Observa-se uma excelente concordância teórica e experimental.

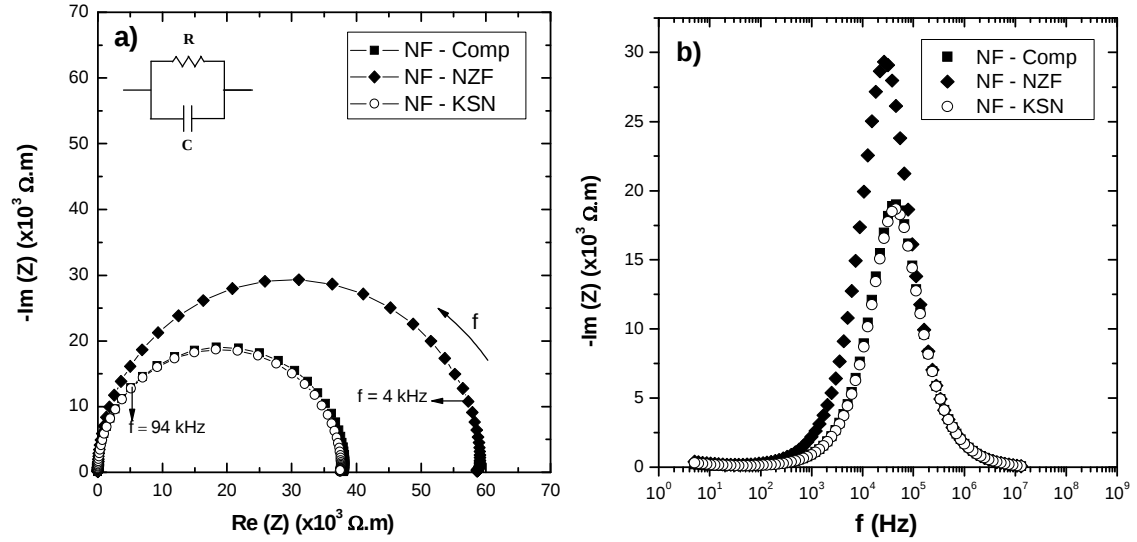


Figura 4. a) Diagrama de impedância experimental (pontos) e ajuste teórico (linha contínua) do NF – NZF/KSN, NF – NZF e NF – KSN. b) Componente imaginária da impedância em função da frequência para NF – KSN/NZF, NF – NZF e NF – KSN

Os diagramas de impedância foram ajustados considerando a resposta elétrica de um circuito RC associado em paralelo. O programa numérico utilizado para a modelagem em circuitos elétricos equivalentes foi o EQUIVCRT⁽¹⁵⁾. Para todos os nanofluidos, na região analisada identificou-se apenas uma contribuição aparente que corresponde a componente electroativa. Os semicírculos obtidos se apresentam centrados no eixo das abscissas, obedecendo ao comportamento descrito na teoria de Debye⁽¹⁶⁾. Este mesmo eixo corresponde a componente imaginária da impedância $Z''(\omega)$, associado às perdas elétricas do material e o eixo das ordenadas equivale a componente real da impedância $Z'(\omega)$, associado a resistência.

A evolução dos parâmetros de tangente de perdas para os nanofluidos NF-NZF, NF-KSN e NF-NZF/KSN em função da frequência até o limite de 3MHz, e o parâmetro tangente das perdas em função da frequência, apenas que normalizado pelo valor do parâmetro tangente das perdas em 3MHz de cada curva associada a cada nanofluido são mostrados na Figura 5.

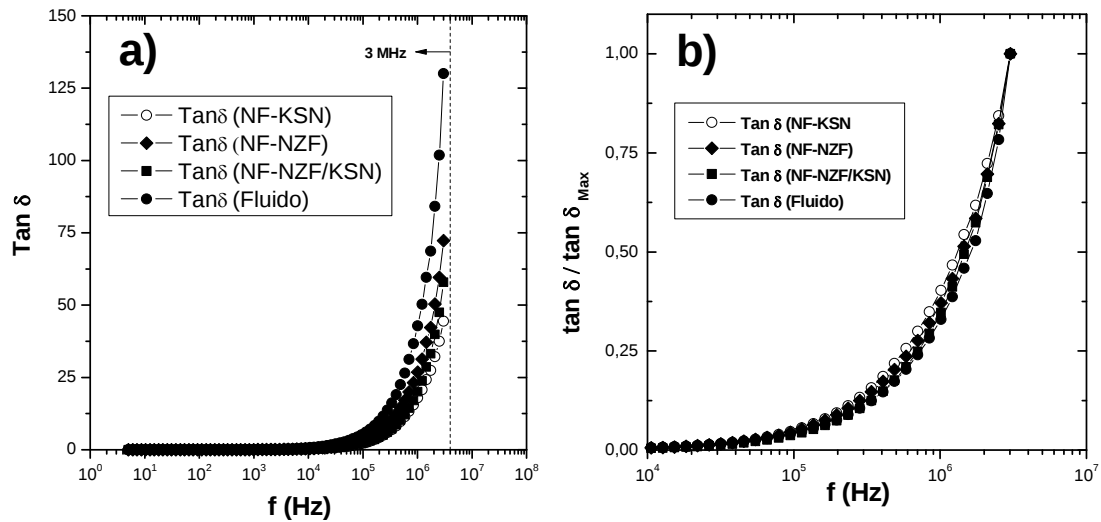


Figura 5. a) Evolução do parâmetro tangente das perdas para o fluido butoxietanol e os nanofluidos NF-NZF, NF-KSN e NF-NZF/KSN em função da frequência, b) o parâmetro tangente das perdas em função da frequência, apenas que normalizado pelo máximo valor de cada curva associada a cada nanofluido.

De acordo com a Fig. 5a e 5b, as curvas da tangente das perdas para todos os nanofluidos mostram um comportamento não dispersivo em frequências abaixo de 10 kHz. Acima de 10 kHz até 3 MHz, limite de frequência de medida válida para célula ⁽¹⁷⁾, a curva apresenta um comportamento dispersivo típico de mecanismos de condução associados a processos envolvendo deslocamento de cargas a curtas distâncias, como polarização dipolar.

Parâmetros físicos de resistência e de capacitância, modelados através do circuito elétrico equivalente tipo (RC) e permissividade dielétrica dos nanofluidos, dados pela equação 6, estão relacionados na Tabela III.

Tabela III: Parâmetros elétricos resistência (R), capacitância (C), constante dielétrica (ϵ) e frequência de relaxação característica (f_0) para os nanofluidos investigados.

Parâmetros Físicos	NF – KSN	NF - NZF	NF – COMP (KSN/NZF)	Comparação
R	37,7 kΩ	59,3 kΩ	38,9 kΩ	$R_{NF-NZF} > R_{NF-COMP} > R_{NF-KSN}$
C	104 pF	105 pF	99,3 pF	$C_{NF-NZF} > C_{NF-KSN} > C_{NF-COMP}$
ϵ	11,7	11,8	11,2	$\epsilon_{NF-NZF} > \epsilon_{NF-KSN} > \epsilon_{NF-COMP}$
f_0	40,7 kHz	25,8 kHz	41,2 kHz	$f_{0NF-COMP} > f_{0NF-KSN} > f_{0NF-NZF}$

De acordo com a Tab. III, o comportamento dielétrico dos nanofluidos é complexo.

De acordo com a sequência de valores de resistência elétrica dos nanofluidos, a presença de nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ diminui a resistência elétrica dos nanofluidos. Comparando-se os valores a capacitância e a permissividade, pode-se observar que ambas decrescem seus valores no mesmo sentido, isto é, o NF-KSN apresenta maiores valores de capacitância e permissividade que o NF-NZF que por sua vez é maior que o compósito, porém estes valores apresentam-se muito próximos para os nanofluidos KSN e NZF do que para o compósito.

CONCLUSÕES

A análise das propriedades dielétricas dos nanofluidos através da modelagem de impedância via circuitos elétricos equivalente mostrou-se efetiva, uma vez que foi possível comparar parâmetros como resistência, capacitância, permissividade dielétrica e tangente de perdas.

Nanofluido multifuncional ou compósito preparado a partir de frações mínimas de dois tipos de nanopartículas de fases cerâmicas funcionais exibe propriedades singulares. O comportamento elétrico do nanofluido multifuncional segue um comportamento descrito pela teoria de Debye.

O porta amostra de caracterização elétrica de nanofluidos com geometria tipo capacitor coaxial mostrou-se adequado para medidas de impedância entre 5 Hz e 3 MHz.

A resposta dielétrica de nanofluidos complexos, como nanofluidos compósitos ou multifuncionais, pode ser modulada pelo ajuste da população relativa de nanopartículas funcionais na mistura.

REFERÊNCIAS

- (1) – B. Tribotté, J. M. Haussonne, G. Desgardin. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 19, p. 1105-1109, 1999.
- (2) – S. Alkoy; C. Duran, *Journal of the American Ceramic Society*. v. 91, p. 1597-1602, 2008.

- (3) – S. Lanfredi; L. R. Trindade; A. R. Barros; N. R. Feitosa; M. A. L. Nobre, *Cerâmica*, v. 51, n. 318, p. 151- 156, 2005.
- (4) – S. Lanfredi; C. X. Cardoso; M. A. L. Nobre, *Materials Science and Engineering B*, v. 112, p. 139-143, 2004.
- (5) - H. E. Belghiti; A. Simon; P. Gravereau; A. Villesuzanne; M. Elaammani; J. Ravez, *Solid State Sciences*, v. 4, p. 933-940, 2002.
- (6) – L. O. Salmazo; A. R. F. Lima; F. S. Bellucci; D. Gouvêa; S. Lanfredi; M. A. L. Nobre, *In: 52^o Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis - SC, 2008.
- (7) – S. Vafaei; T. Borca-Tasciuc; M. Z. Podowsk; A. Purkayastha; G. Ramanath; P. M. Ajayan, *Nanotechnology*, v. 17, p. 2523-2527, 2006.
- (8) – M. A. L. Nobre; S. Lanfredi, *Journal of Physics. Condensed Matter*, v. 12, n. 15, p. 7833-7841, 2000.
- (9) – S. M. You; J. H. Kim; K. H. Kim, *Applied Physics Letters*, v. 83, p. 3374-3376, 2003.
- (10) – D. Moinard-Checot; Y. Chevalier; S. Briancon; H. Fessi; and S. Guinebretiere, *Journal Nanoscience Nanotechnology*, v. 6, p. 2664-2681, 2006.
- (11) – A. Pukenz; Y. Hayashi; Y. E. Ryabov; I. Balin; Y. Feldman; U. Kaatz; R. Behrends, *Journal Physics Chemistry B.*, v.109, p. 6031-6035, 2005.
- (12) – M. A. L. Nobre; S. Lanfredi, *Materials Letters*, v. 47, p. 362-366, 2001.
- (13) – M. A. L. Nobre; S. Lanfredi, *Materials Letters*, v. 50, p. 322-327, 2001.
- (14) – M. A. L. Nobre; S. Lanfredi, *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, v. 13, n. 4, p. 235-238, 2002.

- (15) – B. A. Boukamp, Equivalent circuit—EQUIVCRT *Program-Users Manual*, v. 3, p.97, University of Twente—Holand, 1989.
- (16) – P. Debye; Polar Molecules. *Chemical Catalogue Company*, New York, (1929).
- (17) – F. S. Bellucci; M. A. L. Nobre, *In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, SC, 2008.

**INVESTIGATION OF DIELECTRICAL BEHAVIOR OF THE FUNCTIONAL
AND MULTIFUNCTIONAL NANOFLUID PREPARED WITH
FERROELECTRIC NIOBATE AND/OR PARAMAGNETIC FERRITE BY
IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

ABSTRACT

Three nanofluids being one of them a multifunctional or composite one were prepared from functional nanoparticles of the $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ferroelectric oxide, $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ super/paramagnetic oxide and a mixture of both $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders. Both nanopowders were synthesized by chemical route based on the Method Modified Pöliol. Electrical characterization of nanofluids were carried out by impedance spectroscopy. Measurements were made in the frequency range from 5Hz to 13MHz. A sample holder proper to liquids with geometry of the coaxial-capacitor type was used. From impedance diagrams, theoretical adjust of data were performed via equivalent electrical circuits. All nanofluids exhibit a similar equivalent electrical response to one provided by RC circuit in parallel. For each nanofluid, electrical parameters as resistance, capacitance, relaxation frequency and loss tangent were derived. As a whole, nanoparticles oxide belonging to distinct functional classes of materials as ferroelectric and super/paramagnetic actuate in a strong way under electrical properties. A phenomenon of modulation of electrical parameters from control of the relative fraction of functional type of nanoparticles in the nanofluid is discussed.

Keywords: Nanofluid, Nanofluid composite, Multifunctional nanofluid, Impedance spectroscopy, Relaxation frequency.