

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E DIELÉTRICAS DE UMA SUSPENSÃO DE ÓXIDO DE FERRO EM BUTOXIETANOL

Iara A. O. Brito; Leandra. O. Salmazo, 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: nobremal@fct.unesp.br

RESUMO

A utilização de partículas visando aplicação elétrica e dielétrica como base para materiais avançados com alto valor agregado, abrange aspectos de grande interesse nas áreas da física, química, biológica e engenharias. A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização elétrica e dielétrica de partículas, nanopartículas, líquidos, suspensões de partículas, cerâmicas semicondutoras, cerâmicas ferroelétricas e antiferroelétricas. Neste trabalho o butoxietanol foi utilizado como líquido hospedeiro para a suspensão de partículas de óxido de ferro. A caracterização elétrica e dielétrica da suspensão foi realizada utilizando a técnica de espectroscopia de impedância e assim foram determinados os parâmetros elétricos e dielétricos bem como suas evoluções. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência entre 5 Hz e 13 MHz com potencial de 500 mV. Parâmetros elétricos e dielétricos foram obtidos e discutidos. A caracterização das bandas de absorção características do óxido de ferro foi realizada por espectroscopia no Infravermelho.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância, suspensões, partículas, óxido de ferro.

INTRODUÇÃO

O óxido de ferro apresenta diversas aplicações tecnológicas, em uma série de áreas, tais como auto-catalisador para tratamento de água e efluentes, resinas de troca iônica, agente anti-corrosivos, pigmentos, dispositivos magnéticos, sensores de umidade e catalisadores. A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é a forma do óxido de ferro de maior interesse comercial devido à sua estabilidade térmica, não toxicidade e boa resistência à corrosão ^[1].

O $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é um material antiferromagnético à temperatura ambiente, com estrutura hexagonal compacta, apresentando temperatura de Curie em torno de 956 K ⁽²⁻⁶⁾. No intervalo de temperatura entre 263 e 956 K, a estrutura do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ consiste de camadas hexagonais compactas ^[4, 5] de átomos de oxigênio, empilhadas perpendicularmente ao eixo cristalográfico z. Cátions Fe^{3+} ocupam dois terços dos interstícios octaedrais. Uma das faces do octaedro FeO_6 apresenta uma pequena distorção, gerando um deslocamento regular de íons Fe^{3+} ^[6]. Assim, a formação de uma camada de íons Fe^{3+} entre as camadas de átomos de oxigênio é viabilizada. A distorção das faces octaedrais e a ausência de ligações secundárias, do tipo ponte de hidrogênio, promovem uma estrutura compacta com densidade em torno de 5,26 g/cm³ ^[1].

O caráter antiferromagnético está relacionado com a estrutura cristalina da hematita. Algumas das propriedades elétricas da hematita têm sido descritas em alguns estudos teóricos e experimentais ^[1]. Dois modelos de condução eletrônica no $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ têm sido reportados, o modelo de elétron localizado e o de transporte via bandas ^[1]. No modelo de condução eletrônica localizada, a condução elétrica baseia-se em níveis eletrônicos espacialmente localizados, associados ao Fe(3d), no qual o elétron é transferido de um íon de ferro para outro. Neste caso, o elétron move-se através dos íons ferro de valência II/III (condutividade do tipo-n) ^[1].

O $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostra transição no mecanismo de condução do tipo-n para o tipo-p. Essa transição é atribuída à diferença de mobilidades entre elétrons e buracos eletrônicos. Neste caso, elétrons apresentam maior mobilidade abaixo de 1073 K e os buracos acima desta temperatura ^[3,5]. A altas temperaturas o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ apresenta uma transição no mecanismo de condução do tipo-n para o tipo-p ^[3]. Essa transição é atribuída a diferentes mobilidades de elétrons e

buracos eletrônicos, onde elétrons apresentam maior mobilidade abaixo de 1073 K e os buracos acima desta temperatura.

As propriedades elétricas da hematita têm sido estudadas através da técnica de espectroscopia de impedância, que tem sido utilizada na caracterização de cerâmicas semicondutoras, cerâmicas ferroelétricas e antiferroelétricas [7-10]. A grande vantagem da espectroscopia de impedância é que, com a análise adequada dos dados é possível caracterizar os elementos eletricamente ativos de diferentes regiões em um material, tanto qualitativa, quanto demonstrando a sua existência quantitativamente, medindo as suas próprias propriedades elétricas.

Neste trabalho foram investigadas, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância, as propriedades elétricas e dielétricas da suspensão de óxido de ferro em butoxietanol. Os parâmetros resistência e capacitância foram calculados por ajustes teóricos dos dados experimentais via programa numérico EQUIVCRT.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação da suspensão

A suspensão de partículas foi preparada utilizando 1% em peso de partículas de Fe_2O_3 suspensas em 2-butoxietanol, a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica das suspensões foi realizada em um intervalo máximo de 30 min, evitando um eventual processo de sedimentação.

Periférico de caracterização elétrica

A célula de caracterização dielétrica para líquidos e suspensões possui geometria cilíndrica e forma um capacitor do tipo coaxial. A célula 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.

O fator geométrico Λ da célula de caracterização foi determinado pela relação $\Lambda = (2\pi L) / \ln(R_E / R_i)$ onde R_i é o raio da armadura cilíndrica interna, R_E é o raio da armadura cilíndrica externa e L representa o comprimento das armaduras da célula. O espaçamento entre os eletrodos é de 5 mm e o fator geométrico Λ é igual a 0,3329 m^[11].

Caracterização Dielétrica por Espectroscopia de Impedância

A caracterização elétrica 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 13 MHz (precisão de 0,01%), com um potencial aplicado de 500 mV em temperatura ambiente e umidade relativa do ar controlada em 46%^[11].

Esta técnica consiste em submeter a amostra a uma tensão senoidal $V(\omega) = V_0 \exp j(\omega t)$, monitorando-se a resposta uma corrente alternada $I(\omega) = I_0 \exp j(\omega t + \varphi)$, onde, φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). Assim, a impedância $Z^*(\omega)$ pode ser escrita conforme a Equação (A):

$$Z^*(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp j(\omega t)}{I_0 \exp j(\omega t + \varphi)} = \text{Re}(Z^*) + j \text{Im}(Z^*) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (\text{A})$$

onde, $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real, $\text{Im}(Z^*)$ a parte imaginária da impedância $Z^*(\omega)$, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$ e o ângulo de fase φ .

A frequência correspondente ao ponto máximo do gráfico de impedância, $Z'(\omega)$ versus $Z''(\omega)$ é conhecida como frequência linear característica (f_0) determinada pela relação $f_0 = 1/2\pi RC$, onde R é a resistência da amostra e C a capacitância da amostra, obtidos em geral por ajustes teóricos dos dados experimentais.

A função permissividade dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser definida em função da impedância de acordo com as equações (B).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon' = \frac{1}{\Lambda \varepsilon_0 \omega} \left(\frac{Z''}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} \right) \\ \varepsilon'' = \frac{1}{\Lambda \varepsilon_0 \omega} \left(\frac{Z'}{(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}} \right) \end{cases} \quad (B)$$

Sendo, $\varepsilon^*(\omega)$ é a permissividade dielétrica complexa em função da frequência angular e Λ o fator geométrico que caracteriza a célula de caracterização dielétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

A Figura 1 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para o óxido de ferro. A Tabela I lista as atribuições das bandas ν_1 e ν_2 observadas nos espectros de absorção.

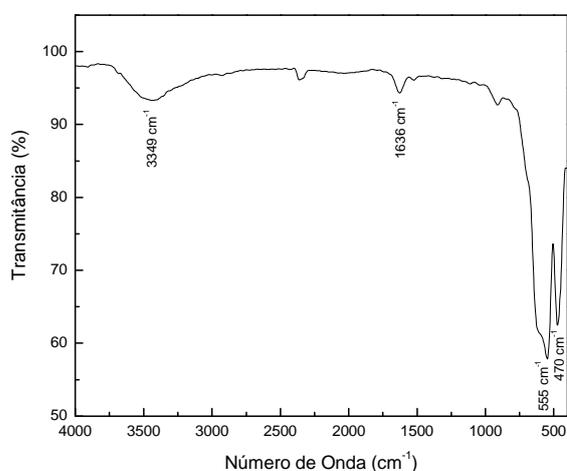


Tabela I. Atribuições de bandas vibracionais do óxido de ferro, Fe_2O_3 .

Grupo Funcional	ν (cm^{-1})
O-H	3350 - 3200
C=O	1640 - 1600
* $\nu_1\text{AO}_4 - \nu_2\text{AO}_6$	1000 - 400

* $\nu_1\text{AO}_4$ sítios tetraédricos e $\nu_2\text{AO}_6$ sítios octaédricos

Figura 1. Espectro de absorção no infravermelho na região de 4000-400 cm^{-1} para o Fe_2O_3 .

Tem-se uma banda na faixa de $3200 - 3350 \text{ cm}^{-1}$ referente a estiramentos de grupos hidroxila OH^- , associados as deformações axiais nos átomos de hidrogênio ligados a oxigênio. A segunda banda de absorção entre $1600 - 640 \text{ cm}^{-1}$ correspondem à deformação de moléculas de CO_2 . As bandas do FTIR na faixa entre $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ são usualmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais faixas neste intervalo ocorrem por volta de 600 e 400 cm^{-1} , correspondentes a estiramentos ν_1 dos sítios tetraédricos e ν_2 dos sítios octaédricos da estrutura cristalina. O estiramento mais intenso geralmente é observado no intervalo entre $600 - 550 \text{ cm}^{-1}$ e o menos intenso entre $450 - 385 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde às vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente [12-14].

Análise dos dados por espectroscopia de impedância

A Figura 2 mostra o diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico para a suspensão de Fe_2O_3 com a respectiva curva de ajuste teórico mostrando as contribuições das componentes eletroativas, fluido e partículas. De acordo com o ajuste do diagrama de impedância, os valores modelados de resistência (R), capacitância (C) e freqüência de relaxação (f_0) para o fluido, e para a suspensão estão listados na Tabela II.

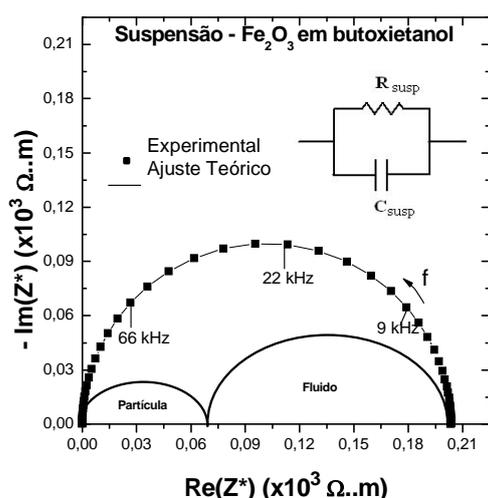


Figura 2. Diagrama de impedância para o nanofluido de óxido de ferro em butoxietanol.

Tabela II. Parâmetros Físicos do butoxietanol e da suspensão.

Parâmetros Físicos	Fluído (Butoxietanol)	Suspensão
R	63,4 kΩ	67,3 kΩ
*C	92,0 pF	100 pF
f _o	27,3 kHz	23,6 kHz

* A capacitância para ambas as amostra é ideal (n=1)

O diagrama sugere que a resposta elétrica é composta por dois semicírculos correspondentes a contribuição do butoxietanol e da suspensão. A primeira contribuição, em pequenas frequências ($< 10^3$ Hz), representa a contribuição do fluido butoxietanol. A segunda contribuição, em alta frequência ($> 10^3$ Hz), corresponde a contribuições das partículas de óxido de ferro.

A Figura 3 mostra as componentes real e imaginária da permissividade complexa em função da frequência para as nanopartículas calculadas utilizando a equação (C) para o mesmo intervalo de frequência utilizado na determinação das componentes da impedância.

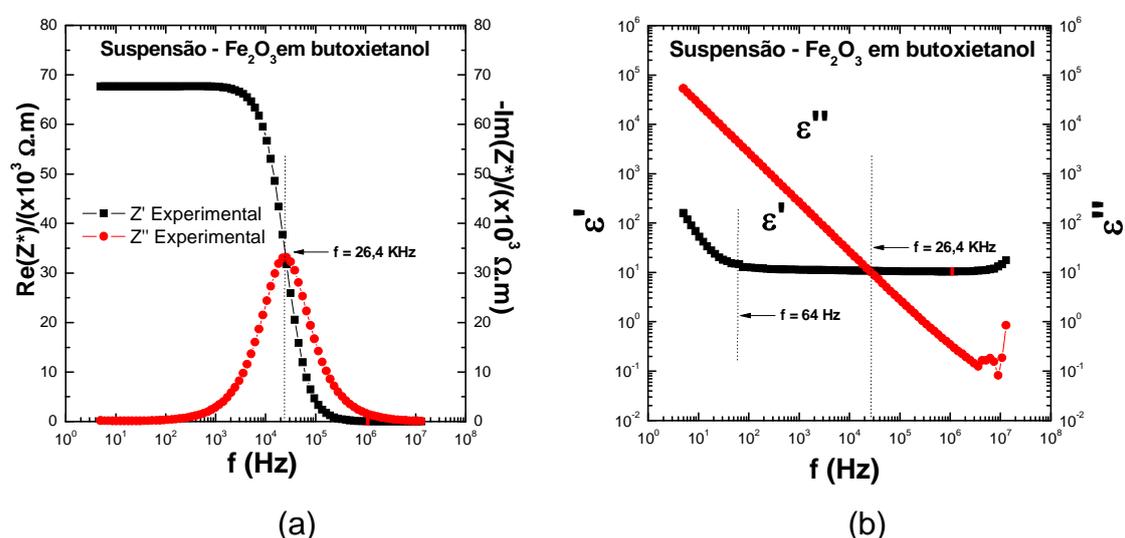


Figura 3. a) Componente real e imaginária da impedância normalizados em função da frequência b) Componentes real e imaginária da permissividade em função da frequência para a suspensão de óxido de ferro em butoxietanol.

De acordo com a Figura 3a, a componente imaginária da impedância $Z''(\omega)$ apresenta um ponto de máximo simétrico na curva, esse ponto de máximo está posicionado na frequência em torno de 26,4 kHz. Tal máximo coincide com o ponto de inflexão da curva para a componente ($Z'(\omega)$) e pode estar associado ao processo de polarização associado um processo de relaxação ^[11]. De acordo com a Figura 3b, a partir de 37 Hz a curva da parte real da permissividade das partículas suspensas em butoxietanol é quase

independente da frequência de medida pois para altas frequências os dipolos não podem seguir o campo [1].

A Figura 4 mostra o gráfico da tangente das perdas em função da frequência para a suspensão.

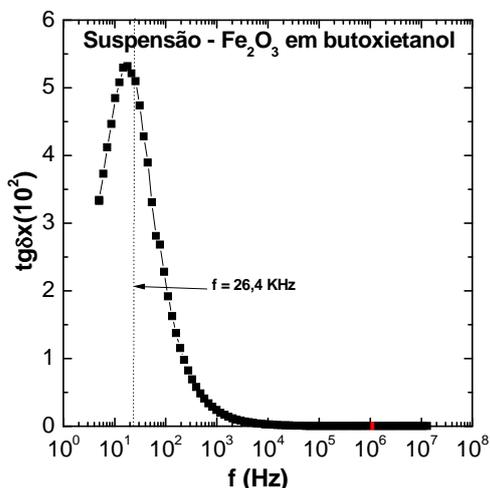


Figura 4. Gráfico da tangente das perdas em função da frequência para a suspensão de óxido de ferro em butoxietanol.

Tabela III. Valores de condutividade elétrica (σ) para a suspensão em função da frequência.

Frequência	tg α
10 Hz	$4,8 \times 10^4$
100 Hz	$1,9 \times 10^4$
1 kHz	$1,9 \times 10^3$
10 kHz	$2,3 \times 10^2$
100 kHz	$2,4 \times 10^1$
1 MHz	$3,3 \times 10^0$

A curva apresenta um ponto de máximo em 26,4 kHz, o qual pode estar associado a processos de relaxação de natureza dipolar. Nota-se que esse valor encontrado para a frequência de relaxação experimental é muito próxima do valor calculado teoricamente, determinada pela relação $f_0 = 1/2.\pi.R.C$, de 23,6 kHz como listou a Tabela II. Uma diminuição da magnitude das perdas ocorre com o aumento da frequência, mostrando-se independente da frequência acima de 10^4 Hz.

A Figura 5 mostra a evolução da condutividade elétrica da suspensão em função da frequência.

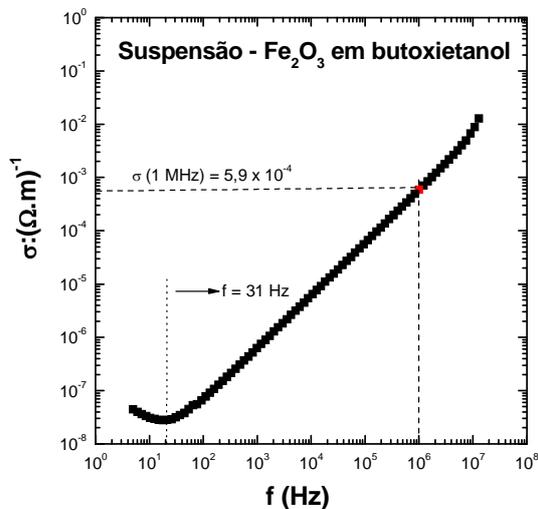


Figura 5. Condutividade em função da frequência para a suspensão de óxido de ferro em butoxietanol.

Tabela IV. Valores de condutividade elétrica (σ) para a suspensão em função da frequência.

Frequência	$\sigma(\Omega.m)^{-1}$
10 Hz	$3,10 \times 10^{-8}$
100 Hz	$7,72 \times 10^{-8}$
1 kHz	$7,45 \times 10^{-7}$
10 kHz	$6,42 \times 10^{-6}$
100 kHz	$6,65 \times 10^{-5}$
1 MHz	$5,87 \times 10^{-4}$

A condutividade elétrica é função da frequência em todo o intervalo de frequência caracterizado. Para frequências abaixo de 31 Hz observa-se uma diminuição da condutividade com o aumento da frequência. A partir de 31 Hz há um aumento da condutividade como aumento da frequência de medida, o que pode estar relacionado com as deformações na estrutura cristalina do óxido de ferro.

CONCLUSÕES

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho mostrou-se adequada para caracterizar as vibrações no espectro referentes as deformações nos sítios tetraedrais e octaedrais da estrutura cristalina. A caracterização elétrica, por espectroscopia de impedância, mostrou ser uma ferramenta flexível para a determinação dos parâmetros elétricos e dielétricos das componentes eletroativas da suspensão, bem como a modelagem dos dados de impedância via programas numéricos e circuitos elétricos equivalentes. O espectro de impedância da suspensão foi determinado. A

curva da $\tan\delta$ para a suspensão possui um ponto de máximo em 26,4 kHz, o qual pode estar relacionada ao fenômeno de relaxação de natureza dipolar.

AGRADECIMENTOS: CAPES, PROGRAD/UNESP e NOVOCONTROL pelas facilidades.

REFERÊNCIAS

[1] LANFREDI S. *et al.* Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo. **Cerâmica**, n. 54, p. 443-450, 2008.

[2] ROSSO, K. M.; SMITH, D. M. A.; DUPUIS, M. An *ab initio* modelo of electron transport in hematite (α -Fe₂O₃) basal planes. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 14, p. 6455-6466, 2003.

[3] MORIN, F. J. Electrical properties of α -Fe₂O₃. **Physical Review**, v. 93, n. 6, p. 1195-1199, 1954.

[4] GURLO, A.; *et al.* A p- to n-transition on α -Fe₂O₃-based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements. **Sensors and Actuators B**, v. 102, p. 291-298, 2004.

[5] BRAHMA, P.; DUTTA, S.; CHAKRAVORTY, D. Magnetic and transport properties of nanostructured ferric oxide produced by mechanical attrition. **Journal of Applied Physics**, v. 100, 2006.

[6] DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2. ed. Wisconsin: Soil Science Society of America Book Series, 1992.

[7] HAYASHI, Y.; PRUZENKO, A.; BALIN, I.; RYABOV, Y. E.; FELDMAN, Y. Relaxation Dynamics in Glycerol-Water Mixtures. 2. Mesoscopic Feature in Water Rich Mixtures. **Journal Physics Chemistry B**, v. 109, p. 9174-9177, 2005.

- [8] PUZANKO, A.; HAYASHI, Y.; RYABOV, Y. E.; BALIN, I.; FELDMAN, Y.; KAATZE, U.; BEHREND, R. Relaxation Dynamics in Glycerol-Water Mixtures: I. Glycerol-Rich Mixtures. **Journal Physics Chemistry B**, v.109, p. 6031-6035, 2005.
- [9] NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Dielectric Properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ Ceramics at High Temperature. **Materials Letters**, v. 47, p. 362-366, 2001.
- [10] NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. New Evidence of Grain Boundary Phenomenon in Zn₇Sb₂O₁₂ Ceramic: An Analysis by Impedance Spectroscopy. **Materials Letters**, v. 50, n. 6, p. 322-327, 2001.
- [11] BELLUCCI, F.S.; SALMAZO, L. O.; NOBRE, M. A. L. Desenvolvimento e calibração de uma célula de medida para Caracterização de pós nanométricos e nanoestruturados por Espectroscopia de impedância. In: **52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, SC, 2008.
- [12] WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites, **Phys. Rev.**, v. 99, n. 6, p. 1727-1735, 1955.
- [13] HEMEDA, O. M., ABD EI-ATI, M. I. Spectral studies of Co_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ at different soaking time, **Matter. Lett.**, v. 51, n. 1, p. 42-47, 2001.
- [14] ZHOU, Z. H.; WANG, J.; XUE, J. M.; CHAN, H. S. O. Cluster glass structure in nanohybrids nonstoichiometric zinc ferrite in silica matrix. **App. Phys. Lett.**, v. 79, n. 19, p. 3167, 2001.
- [15] MAZEN, S. A.; ABDALLAH, M. H.; SABRAH, B. A., et al. The Effect of Titanium on some physical-properties of CuFe₂O₄, **Phys. Stat. Sol. A**, v. 134, n. 1, p. 263-271, 1992.

DETERMINATION OF THE ELECTRIC AND DIELECTRICS PROPERTIES OF A SUSPENSION OF IRON OXIDE IN BUTOXYETHANOL

ABSTRACT

The use of particles seeking electric and dielectric application as base for advanced materials with high joined value includes aspects of great interest in the physics, chemistry, biological and engineering areas. The technique of impedance spectroscopy has been used in the electric and dielectric characterization of particles, nanoparticles, liquids, suspensions of particles, ceramic semiconductive, ceramic ferroelectrics and antiferroelectrics. In this work the butoxyethanol was used as liquid host for the suspension of particles of iron oxide. The electric and dielectric characterization of the suspension was accomplished using the technique of impedance spectroscopy and they were like this certain the electric and dielectric parameters as well as their evolutions. The measures were accomplished in the frequency interval between 5 Hz and 13 MHz with potential of 500 mV. Electric and dielectric parameters were obtained and discussed. The characterization of the characteristic absorption bands of the iron oxide was accomplished by spectroscopy in the Infrared.

Key-words: oxide of iron, particles, suspensions, impedance spectroscopy.