

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE PARTÍCULAS DE ZnO SUSPENSAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA MISTURA DE ETANOL E ACETONA

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,
Presidente Prudente – SP, Brasil.
*e-mail: lesalmazo@yahoo.com.br

RESUMO

Suspensões cerâmicas podem conter partículas com uma ampla gama de tamanhos desde 10^{-9} m até 10^{-3} m, as quais têm mostrado propriedades relevantes, quando comparadas a fluídos isentos de partículas. O presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades elétricas e dielétricas de partículas de ZnO, com 1% em peso, suspensas em diferentes concentrações da mistura de etanol e acetona (0, 25, 50, 75 e 100%) com 99% em peso. As propriedades dielétricas das partículas na suspensão foram investigadas por espectroscopia de impedância, no intervalo de frequência entre 5 Hz e 4 MHz. Uma célula de medida para líquidos do tipo capacitor coaxial foi utilizada. Os parâmetros resistência e capacitância da mistura e partícula foram obtidos por ajustes teórico dos diagramas de impedância via modelagem através de circuitos elétricos equivalentes. Os valores para resistência e capacitância do fluido e partículas são calculados e discutidos.

Palavras chave: ZnO, Suspensão, Espectroscopia de impedância.

INTRODUÇÃO

Estudos têm sido realizados em materiais cerâmicos com diversas aplicações. Dentre elas destacam-se aqueles que possuem propriedades elétricas e dielétricas como o óxido de zinco (ZnO), o qual possui propriedade piezelétrica, piroelétrica, dielétrica, óptica- acústica, eletro-óptica, fotoeletroquímica, semicondução, dentre outras ⁽¹⁾. O ZnO possui inúmeras aplicações, as quais destacam-se a sua utilização como varistor, dispositivos de proteção de circuitos elétricos, equipamentos eletrônicos e sistemas elétricos de potência. Uma outra aplicação do ZnO é como fase dispersa em uma suspensão, onde pode conter moléculas grandes ou partículas de dimensões características entre 10^{-9} m a 10^{-3} m suspensas e uma fase constituída, caracterizada como fluido ^(2,3).

Suspensões cerâmicas concentradas ou diluídas de partículas óxidos ultrafinas em líquidos compõem diversas etapas ou produtos industriais, tais como: tintas, cerâmicas, cosméticos e farmacêuticos. Possuem diversas aplicações como os micro-canais de resfriamento em circuitos integrados, novos revestimentos superficiais e também aplicações farmacêuticas ⁽⁴⁾. Os estudos relacionados á suspensões apresentam desafios para o desenvolvimento de recentes pesquisas em nanotecnologia.

Um dos principais interesses no estudo do comportamento dielétrico de suspensões é a dependência da constante dielétrica com a freqüência do campo elétrico aplicado, bem como a dissipação de energia em determinadas freqüências. Novas propriedades podem então ser descobertas.

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos ⁽⁵⁾, cerâmicas semicondutoras ⁽⁶⁾, cerâmicas ferroelétricas e antiferroelétricas ⁽⁷⁾.

Este trabalho objetiva investigar as propriedades elétricas de partículas sub-micrométricas de ZnO suspensas em diferentes concentrações da mistura de etanol e acetona via espectroscopia de impedância em freqüência de 5 Hz a 4 MHz.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias Primas

Os reagentes utilizados para o preparo da suspensão foram etanol, acetona e óxido de zinco. A mistura etanol e acetona foi escolhida como fase contínua e o ZnO como fase dispersa. As especificações dos reagentes utilizados são listadas na Tabela I.

Tabela I. Nome, fórmula química, pureza e origem dos reagentes utilizados.

Nome	Fórmula Química	Pureza (%)	Origem
Acetona	$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$	99,5	Vetec
Etanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	99,8	Vetec
Óxido de Zinco	ZnO	99,0	Vetec

A Figura 1 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do ZnO, no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

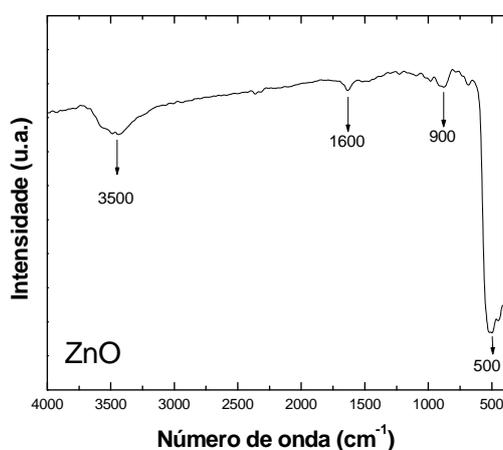


Figura 1. FTIR no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} para o ZnO.

As atribuições das bandas de absorção referentes à região entre 4000 e 400 cm^{-1} estão listadas na Tabela II.

Tabela II. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o ZnO.

ZnO	
Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
437 a 505	ν_s (Zn-O)
900 a 915	$[\nu_s$ (C-C), ν_s (C-O)] _{Adsorvido}
1300 a 1700	$[\nu_s$ (C=O), ν_s (C-O)] _{Adsorvido}
3000 a 3800	$[\nu_s$ (O-H)] _{Adsorvido}

Observa-se a presença de água adsorvida, em torno de 3500 cm⁻¹, hidroxilas e outras pequenas quantidades de moléculas de espécies orgânicas, também adsorvidas. As bandas na região de 2830 a 3000 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento de grupos alcanos (C-H). Na literatura é encontrado duas absorções características para o ZnO em torno de 437 – 505 cm⁻¹ (8,9).

A Figura 2 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do etanol e da acetona, no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

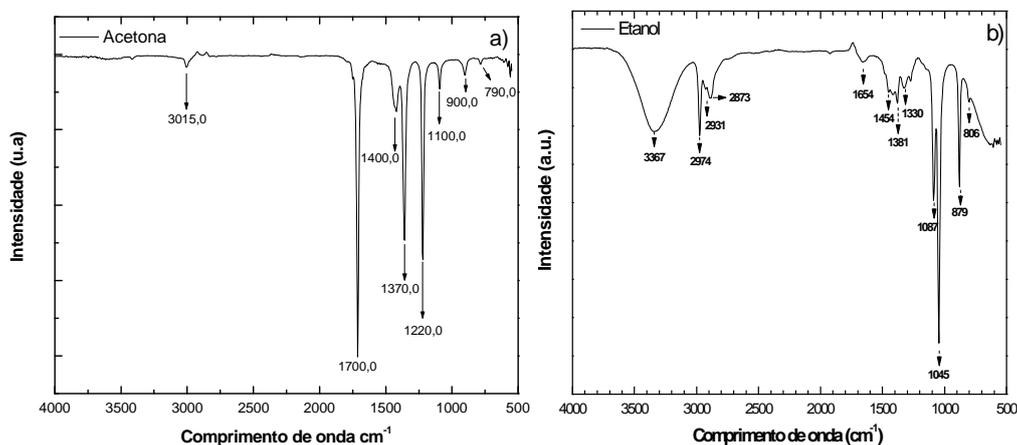


Figura 2. FTIR no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, a) Acetona e b) Etanol.

A Tabela III lista as atribuições das bandas de absorção do etanol e da acetona referentes à região entre 4000 e 400 cm⁻¹.

Tabela III. Atribuição de bandas de absorção na região do infravermelho para o etanol e acetona.

Etanol		Acetona	
Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição	Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
800	v (C-C)	690-900	v (C-H)
995-880	δ (CH e CH ₂)		
1260-1000	v (C-O)	1060-1100	v (C-O-C)
1430-1330	δ (O-H)	1220	v (C-C-H)
1650	v C=O	1350-1470	δ (CH ₂ e CH ₃)
3000-2850	v (CH ₃ , CH ₂ e CH)	1700	v (C=O)
3800 a 3000	[v _s (O-H)] _{Adsorvido}	3000 a 3800	[v _s (O-H)] _{Adsorvido}

Para a acetona, observa-se a presença de três grandes bandas características de absorbância, correspondentes aos comprimentos de onda de 1700, 1370 e 1220 cm⁻¹. Para o etanol, os picos de absorbância mais intensos relativos aos comprimentos de onda 1087, 1045 e 879 cm⁻¹.

Preparação da suspensão

A suspensão de partículas foi preparada utilizando 1% em peso de ZnO, com tamanho da ordem de micron (μ), suspenso em diferentes concentrações da mistura de etanol e acetona (0, 25, 50, 75 e 100%) com 99% em peso. A suspensão de partículas de ZnO na mistura de etanol e acetona foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica das suspensões foram realizadas em um intervalo máximo de 10 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 ⁽¹⁰⁾. A célula é constituída de 6 peças cilíndricas de inox e nylon. O eletrodo externo no formato de um copo, o anel interno, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento são feitos em inox. 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 3 mostra (a) a célula de caracterização dielétrica fechada e (b) suas partes internas.

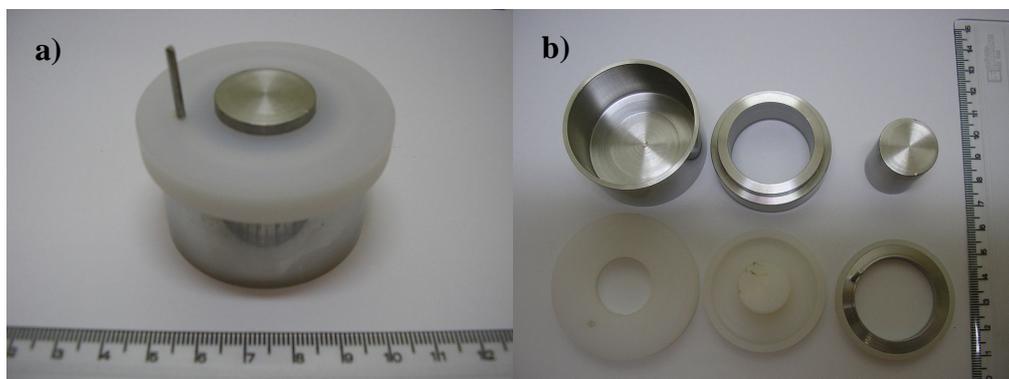


Figura 2. Fotografia a) célula de caracterização elétrica e dielétrica fechada e b) suas peças constituintes.

O parâmetro fator geométrico Λ que caracteriza a célula de medidas elétricas e dielétricas para nanofluidos é determinado pela equação (A):

$$\Lambda = \frac{2 \cdot \pi \cdot L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (A)$$

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 de caracterização. O conjunto de anéis utilizado nas medidas proporcionaram um espaçamento entre os eletrodos de 5 mm com um fator geométrico $\Lambda = 0,3329$ m.

Caracterização elétrica

A caracterização elétrica da suspensão foi realizada por espectroscopia de impedância ⁽¹¹⁾ em um impedancímetro Novocontrol model α -analyser. As medidas foram realizadas de 5 Hz a 4 MHz com um potencial de 500 mV entre as armaduras da célula, a temperatura ambiente.

A impedância é um valor aparente desde que compõe-se da soma da impedância do fluido (Z_F^*) e impedância das partículas (Z_P^*). A impedância da

suspensão (Z_s^*) pode ser expressa como um número complexo do tipo $Z_s^*(\omega) = Z_s'(\omega) + jZ_s''(\omega) = Z_F^*(\omega) + Z_{NP}^*(\omega)$. Os dados foram plotados no plano complexo Z' versus Z'' e foram analisados usando “Circuitos Equivalentes” pelo programa numérico EQUIVCRT⁽¹²⁾.

Assumindo uma associação em série de circuitos compostos por resistência e capacitância associados em paralelo (RC), um atribuído à presença do líquido e o outro as partículas. Pode-se obter as partes real e imaginária da impedância de acordo com a teoria de Debye⁽¹³⁾.

$$Z^*(\omega) = R_\infty + \frac{(R_s - R_\infty)}{1 + (j\omega\tau)} = \begin{cases} Z'(\omega) = \frac{R_L}{1 + (\omega R_L C_L)^2} + \frac{R_{NP}}{1 + (\omega R_{NP} C_{NP})^2} \\ -Z''(\omega) = \frac{R_L(\omega R_L C_L)}{1 + (\omega R_L C_L)^2} + \frac{R_L(\omega R_{NP} C_{NP})}{1 + (\omega R_{NP} C_{NP})^2} \end{cases} \quad (B)$$

onde, $\omega_i = \tau_i^{-1} = 1/R_i.C_i$ é a frequência de relaxação, R_L e C_L são os valores de resistência e capacitância do butoxietanol, R_{NP} e C_{NP} são os valores de resistência e capacitância das nanopartículas de ZnO. R_s e R_∞ representam a resistência estacionária obtida com o prolongamento do semicírculo e a resistência a frequência infinita obtida a 1 MHz respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra os diagramas de impedância normalizado pelo fator geométrico das suspensões contendo partículas de ZnO suspensas em diferentes concentrações de etanol e acetona obtidos a 25°C e normalizado pelo fator geométrico. A Figura 3a mostra as contribuições das duas componentes eletroativas, fluido e partícula, tomando como exemplo, a suspensão contendo 49,5 % de acetona e etanol e 1% de ZnO. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais e a linha contínua o ajuste teórico.

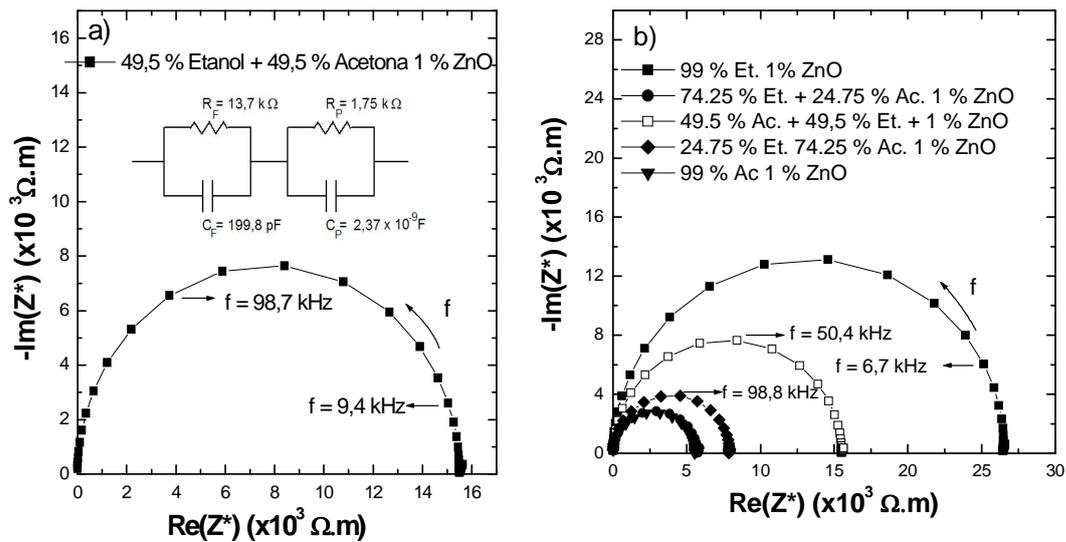


Figura 3. Diagrama de impedância das partículas de ZnO suspensas em diferentes concentrações de etanol e acetona.

De acordo com a Fig 3a, o diagrama de impedância pode ser modelado via circuitos elétricos equivalentes considerando-se duas componentes eletroativas, na forma de semicírculos com tempos de relaxação similares. O semicírculo de menor raio pode ser associado à contribuição das partículas de ZnO, enquanto o semicírculo maior pode ser atribuído à contribuição do fluido na suspensão. De acordo com o ajuste do diagrama de impedância, os valores modelados de resistência (R), capacitância (C) do fluido e das partículas de ZnO são listados na Tabela IV. Os dados obtidos foram estimados via circuitos elétricos equivalentes, EQUIVCRT.

Tabela IV. Parâmetros físicos do fluido (etanol + acetona) e das partículas de ZnO.

Acetona (%)	Etanol (%)	ZnO (%)	$R_{part.}$ (Ω)	$C_{part.}$ (F)	R_{fluido} ($\times 10^3 \Omega$)	C_{fluido} (pF)
99	0	1	86,00	$8,700 \times 10^{-9}$	5,530	176,6
74.25	24.75	1	1,300	$714,1 \times 10^{-12}$	6,500	194,6
49.5	49.5	1	1,750	$2,400 \times 10^{-9}$	13,70	199,8
24.75	74.25	1	1,300	$706,9 \times 10^{-12}$	4,420	211,3
0	99	1	0,960	$275,0 \times 10^{-9}$	25,50	224,2

Para as concentrações de 24,75 e 74,27 % de etanol observa-se não só as contribuições da partícula e do fluido, mas sim, a presença de uma permissividade extra. Essa permissividade extra pode ser explicada em termos do parâmetro permissividade excedente. Nas concentrações de 99, 40,5 e 0% esta permissividade extra não é observada.

CONCLUSÃO

A técnica de espectroscopia de impedância e o ajuste de curva via circuitos elétricos equivalentes constituem-se em ferramentas flexíveis para a caracterização elétrica e dielétrica de suspensões. Permite ainda, calcular parâmetros elétricos e dielétricos de partículas-óxidos paramagnéticas.

AGRADECIMENTOS

FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) BARBOSA, R.; COSTAB, E. G.; VIEIRA L. G. F.; SILVA A. E. D. Efeito do ZnO obtido pelo Método Sol-Gel na Microestrutura e nas Propriedades Elétricas dos Varistores, **Jornadas SAM – CONAMET - AA**, p.1167-1174, 2001.
- (2) EASTMAN, J. A.; CHOI, S. U. S; LI, S.; YU, W.; THOMPSON, L. J. Anomalous Increased Effective Thermal Conductivities of Ethylene Glycol-based Nanofluids Containing Copper Nanoparticle. **App. Phys. Lett.**, v.78, p.718-720, 2001.
- (3) YOU, S. M.; KIM, J. H.; KIM, K. H. Effect of Nanoparticles on Critical Heat Flux of Water in Pool Boiling Heat Transfer. **App. Phys. Lett.**, v. 83, p. 3374-3376, 2003.
- (4) VAFAEI, S.; BORCA-TASCIUC, T.; PODOWSKI, M. Z.; PURKAYADTHA, A.; RAMANATH, G.; AJAYAN, P. M. Effect of Nanoparticles on Sessile Droplet Contact Angle. **Nanotechnology**, v. 17, p. 2523-2527, 2006.

- (5) PUZENKO, A.; HAYASHI, Y.; RYABOV, Y. E.; BALIN, I.; FELDMAN, Y.; KAATZE, U.; BEHRENDTS, R. Relaxation Dynamics in Glycerol-Water Mixtures: I. Glycerol-Rich Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, v.109, p. 6031-6035, 2005.
- (6) NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Dielectric Properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ Ceramics at High Temperature. *Mat. Lett.*, v. 47, p. 362-366, 2001.
- (7) NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. A.c. Conductivity and Conduction Mechanism of NaNbO_3 Semiconductor Antiferroelectric Ceramic: a Relaxational Approach at High Temperature. *App. Phys. Lett.*, v.83, n.13, p. 3102-3104, 2003.
- (8) BRITO, S. L. M; GOUVÊA, D.; GANZELLA, R.. Estudo da Adsorção de Dispersante à Base de Poliacrilato em um Sistema Varistor Comercial: Caracterização Físico-Química, *Cerâmica*, v.51, p.30-36, 2005.
- (9) XIONG, G.; PAL, U.; SERRANO, J. G.; UCER, K. B.; WILLIAMS, R. T. Photoluminescence and FTIR Study of ZnO Nanoparticles: the Impurity and Defect Perspective, *Phys. Stat. Sol.*, n.3, n.10, p.3577–3581, 2006.
- (10) BELLUCCI, F.S.; SALMAZO, L. O.; Noble, M. A. L. Development and calibration of a measure cell for Characterization of powders nanométricos and nanoestruturados for impedance Espectroscopia. In: **52nd Brazilian Congress of Ceramic**, Florianópolis, SC, 2008.
- (11) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. New Evidence of Grain Boundary Phenomenon in $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ Ceramic: an Analysis by Impedance Spectroscopy. *Mat. Lett.*, v.50, n. 5-6, p.322, 2001.
- (12) BOUKAMP, B.A., Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual, v. 3, p. 97, University of Twente—Holand, 1989.

(13) ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. Representations of impedance spectra of ceramics part I. Simulated study cases. *Mat. Res. Bull.*, v.35, p.955-964, 2000.

(14) DEBYE, P. Polar Molecules. *Chem. I Catal. Comp.*, New York, 1929.

ANALYSIS OF ELECTRICAL PROPERTIES OF ZnO PARTICLES SUSPENDED IN MIXING OF DIFFERENT CONCENTRATIONS OF ETHANOL AND ACETONE

Abstract

Ceramic suspensions may contain particles with a wide range of sizes from 10^{-9} m to 10^{-3} m, which have shown relevant properties when compared to fluid-free particles. This work aims to investigate the electrical and dielectric properties of particles of ZnO, 1% by weight, suspended in different concentrations of the mixture of ethanol and acetone (0, 25, 50, 75 and 100%) with 99% by weight. The dielectric properties of particles in suspension were investigated by impedance spectroscopy in the frequency range between 5 Hz and 4 MHz. A cell potter coaxial-type capacitor was used. The resistance and capacitance parameters of mixing and particle were obtained by adjustment of impedance diagrams theoretical modeling by using equivalent electric circuits. Values for resistance and capacitance of the fluid and particles are calculated and discussed.

Keywords: ZnO, Suspension, impedance spectroscopy.