

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ZnO SOBRE O COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DE UMA SUSPENSÃO

Leandra O. Salmazo; Felipe S. Bellucci; Marcos A. L. Nobre
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF,
Departamento de Física, Química e Biología – DFQB,
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT,
Universidade Estadual Paulista – UNESP,
Presidente Prudente – SP, Brasil.
e-mail: lesalmazo@yahoo.com.br

RESUMO

Suspensões concentradas ou diluídas de partículas óxidos ultrafinas em líquidos compõem diversas etapas ou produtos industriais, tais como: tintas, cerâmicas, cosméticos e produtos farmacêuticos. O presente trabalho investigou as principais alterações das propriedades elétricas e dielétricas de suspensões decorrentes da variação nas concentrações de ZnO (2 a 20% em peso) suspensas em butoxietanol. A caracterização elétrica e dielétrica das suspensões de ZnO foi realizada por espectroscopia de impedância, no intervalo de frequências entre 5 Hz e 4 MHz. Uma célula de medida para líquidos do tipo capacitor coaxial foi utilizada. Os parâmetros resistência e capacitância da suspensão foram obtidos por modelagem numérica dos diagramas de impedância através de circuitos elétricos equivalentes. Os valores da permissividade estática e permissividade infinita das suspensões foram calculados. Os parâmetros permissividade dielétrica e tangente das perdas em função da frequência foram calculados e discutidos.

Palavras chave: ZnO, Suspensão cerâmica; Espectroscopia de impedância; Permissividade dielétrica.

INTRODUÇÃO

Suspensões líquido/sólido, onde a fase contínua é um fluido e a fase dispersa pode ser constituída de moléculas grandes ou partículas de dimensões características entre 10^{-9} m a 10^{-3} m ^(1,2), são caracterizadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que haja, ao longo do tempo, dissolução significativa do material particulado.

Suspensões cerâmicas com propriedades adequadas são imprescindíveis na aplicação, adequação do processamento e otimização das propriedades finais de alguns produtos ⁽³⁾. Dentre suas aplicações destacam-se os micro-canais de resfriamento em circuitos integrados, novos revestimentos superficiais e também aplicações farmacêuticas ⁽⁴⁾. Os estudos relacionados à suspensões apresentam desafios para o desenvolvimento de recentes pesquisas em nanotecnologia.

Partes dos estudos envolvendo esses materiais estão baseados na caracterização termo-física, reológica e na investigação de desempenho térmico desses materiais avançados. Outro tipo de análise envolvendo suspensões está baseado na caracterização elétrica e dielétrica.

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de cerâmicas semicondutoras ⁽⁵⁾ cerâmicas ferroelétricas ⁽⁶⁾ e antiferroelétricas ⁽⁷⁾. A grande vantagem da espectroscopia de impedância é que, com a análise adequada os 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.

Este trabalho tem como objetivo a análise do comportamento dielétrico de partículas de ZnO, com escala micrométrica, suspensas em butoxietanol, a partir da técnica de espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias Primas

Os reagentes utilizados foram butoxietanol e óxido de zinco. O butoxietanol foi escolhido como fase contínua devido a sua alta viscosidade e baixa constante dielétrica. A escolha pelo óxido de zinco se justifica por sua estrutura simples, quando comparada a diversos materiais cerâmicos, os quais contêm vários cátions em sua estrutura. 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
Butoxietanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	98	Vetec
Óxido de Zinco	ZnO	99	Vetec

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

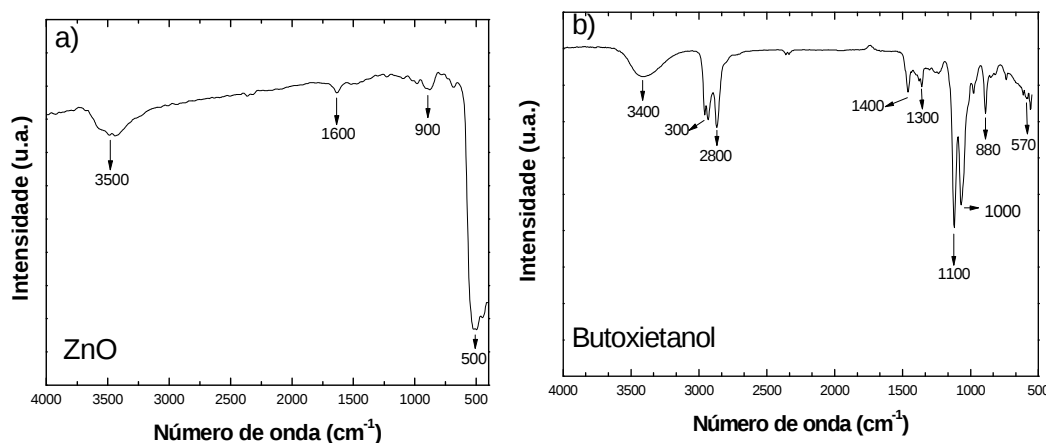


Figura 1. FTIR no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , a) ZnO e b) Butoxietanol.

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 e Butoxietanol.

ZnO		Butoxietanol	
Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição	Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
437 a 505	ν_s (Zn-O)	570	ν (C-C)
		860 a 720	δ (C-H)
900 a 915	$[\nu_s$ (C-C), ν_s (C-O)] _{Adsorvido}	1000 a 1260	ν_s (C-O)
		1300 a 1470	δ (C-H)
1300 a 1700	$[\nu_s$ (C=O), ν_s (C-O)] _{Adsorvido}	2800 a 3000	ν (C-H)
3000 a 3800	$[\nu_s$ (O-H)] _{Adsorvido}	3000 a 3800	ν_s (O-H)

Na Figura 1a pode-se observar 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, 437 – 505 cm⁻¹ (8,9).

Na Figura 1b, observa-se os grupos característicos do C-H (estiramento e vibração) nas regiões de 3000-2800 cm⁻¹, 1470-1370 e 860-720. Em torno de 570 cm⁻¹ as bandas podem ser atribuídas aos estiramentos C-C, em 1000 a 1260 cm⁻¹ aos estiramentos C-O e na região de 3000 a 3800 ao estiramento O-H, sendo todas estas bandas características das ligações que fazem parte da estrutura orgânica do composto analisado, butoxietanol.

Preparação da suspensão

A suspensão de partículas foi preparada utilizando uma variação de 2 a 20 % em peso de partículas de ZnO com tamanho da ordem de micrometros (μ m) suspensas em butoxietanol e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica das suspensões foi realizada 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. Em inox 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 que caracteriza a célula de caracterização dielétrica 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 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. Tal impedância é um valor aparente desde que compõe-se da soma da impedância do fluído (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⁾.

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

onde, $\omega_i = \tau_i^{-1} = 1/R_i.C_i$ é a freqüência 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 freqüência infinita obtida a 1 MHz respectivamente.

A função permissividade dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser obtida a partir da impedância $Z^*(\omega)$ como mostrado na equação (B).

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

De acordo com as equações (B), a função $\varepsilon^*(\omega)$ depende da freqüência angular ω , do fator geométrico Λ da célula e do módulo da impedância $(Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$.

Derivado da impedância complexa pode-se determinar condutividade complexa amostra $\sigma^*(\omega) = \frac{1}{\Lambda Z^*(\omega)} = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega)$. A parte real de $\sigma^*(\omega)$ dará origem a corrente elétrica em fase com a tensão enquanto que a parte complexa a parte fora de fase que seria associada com a parte capacitiva da amostra.

A condutividade complexa $\sigma^*(\omega)$ pode ser definida de acordo com a equação (C).

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{\Lambda Z^*(\omega)} = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) = \begin{cases} \sigma'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) \\ \sigma''(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon'(\omega) \end{cases} \quad (C)$$

Representação conveniente uma vez que permite determinar a condutividade de amostras dielétricas representada por $\sigma'(\omega)$.

A teoria mais utilizada para a análise do diagrama de impedância em meios líquidos segue a teoria de Debye ⁽¹⁴⁾ que pode ser aplicada com precisão nos casos em que o centro do semicírculo coincide com o eixo das abscissas.

A análise teórica desse caso pode ser representada pela equação (D):

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)} = \begin{cases} \epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \\ \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \end{cases} \quad (D)$$

onde ϵ_s e ϵ_∞ representam a permissividade estacionária e a permissividade a frequência infinita respectivamente.

A permissividade infinita (ϵ_∞) é obtida através da curva da permissividade real a frequência de 1 MHz e a permissividade estática (ϵ_s) através da equação (E).

$$\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) = \epsilon''(\omega_{m\acute{a}x}) \quad (E)$$

$\omega_{m\acute{a}x}$ representa a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância é máxima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os diagramas de impedância das suspensões contendo partículas de ZnO suspensas em butoxietanol, obtidos a 25°C, com as respectivas curvas de ajuste teórico. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais e a linha contínua o ajuste teórico.

Os valores calculados de resistência (R), capacitância (C) e frequência de relaxação (f_0) para as suspensões são listados na Tabela III. Todos os diagramas investigados exibem um comportamento tipo Debye.

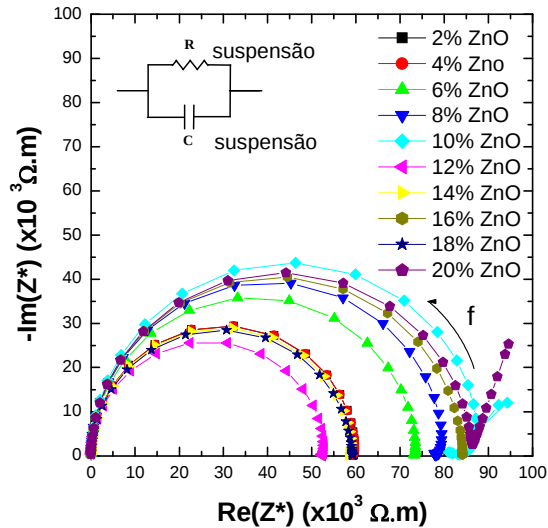


Figura 2. Curva teórica e experimental das suspensões de ZnO em butoxietanol obtidos a 25°C.

Tabela III. Parâmetros físicos das suspensões.

% Butoxi	% ZnO	C (pF)	R (kΩ)	f_0 (kHz)
98	2	107,1	59,9	24,8
96	4	106,5	59,9	25,0
94	6	106,7	73,6	20,3
92	8	109,6	80,1	18,1
90	10	110,6	88,8	16,2
88	12	113,5	53,0	26,5
86	14	110,0	59,1	24,5
84	16	115,3	83,8	16,5
82	18	119,6	58,9	22,6
80	20	120,4	86,0	15,4

Como esperado, na região de frequência analisada, apenas uma contribuição pode ser observada para as amostras. A resposta elétrica foi modelada através de um circuito elétrico equivalente tipo (RC) em paralelo. A resistência dos nanofluidos aumenta de maneira considerável até 10 % de ZnO, a qual pode estar relacionada a um menor quantidade de fluido organizado na superfície com aumento da concentração das partículas de ZnO. A partir dessa concentração há uma variação no comportamento da resistência, que pode ser atribuído ao estado de percolação atingido pelas suspensões com concentração de ZnO superior a 10 %.

A Figura 3 mostra a parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica das suspensões em função da frequência de medida, à temperatura ambiente. A parte real da permissividade dos nanofluidos, com diferentes concentrações de ZnO, apresenta um comportamento dispersivo para frequências menores de 600 Hz.

A partir dessa frequência passa a exibir pouca ou nenhuma dependência com a frequência. A curva da parte imaginária da permissividade das suspensões em função da frequência mostra um comportamento linearmente dependente da frequência para todo o intervalo medido.

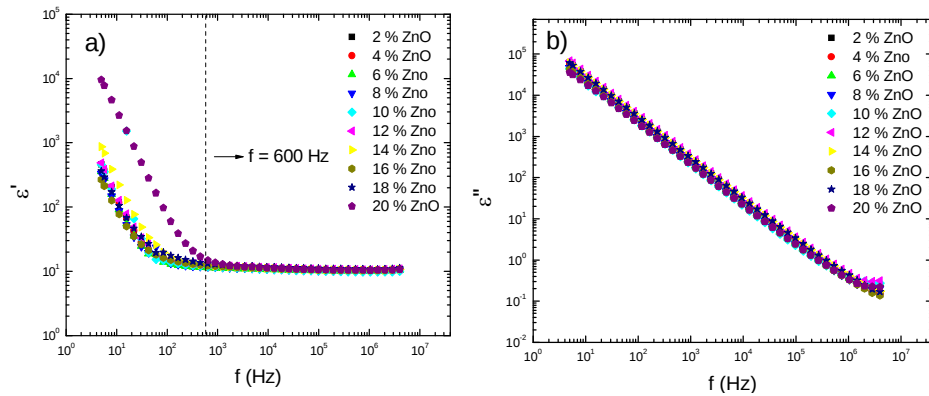


Figura 3. Gráfico de ϵ' e ϵ'' das suspensões, a frequência fixa, em função da porcentagem de ZnO.

A Figura 4 mostra a permissividade estática (ϵ_s), permissividade infinita (ϵ_∞) e o parâmetro resistência dielétrica (*dielectric strength*) ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) em função das diferentes concentrações de ZnO.

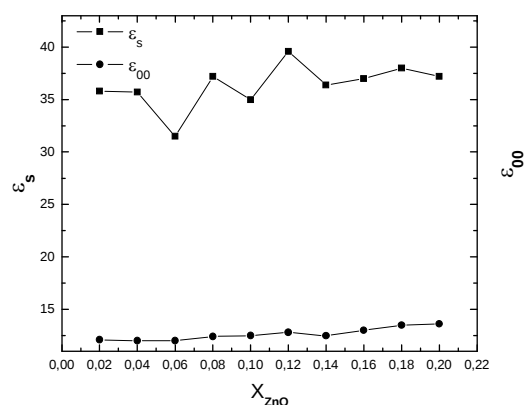


Figura 4. ϵ_s e ϵ_∞ em função da fração molar de ZnO.

Tabela IV. Valores de ϵ_s e ϵ_∞ para as suspensões de contendo diferentes concentrações de ZnO.

Butoxi (%)	ZnO (%)	ϵ_s	ϵ_∞	$(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$
98	2	35,8	12,1	23,7
96	4	35,7	12,0	23,7
94	6	31,5	12,0	19,5
92	8	37,2	12,4	24,8
90	10	35,0	12,5	22,5
88	12	39,6	12,8	26,8
86	14	36,4	12,47	23,93
84	16	37,0	13,0	24,0
82	18	38,0	13,5	24,5
80	20	37,2	13,6	23,6

A Figura 5 mostra o gráfico da tangente de perda ($\text{tg } \delta$) dos nanofluidos em função da frequência medida. A curva apresenta pontos de máximos característicos para as diferentes concentrações de ZnO e butoxietanol nas suspensões, os quais podem estar associados a fenômenos de relaxação.

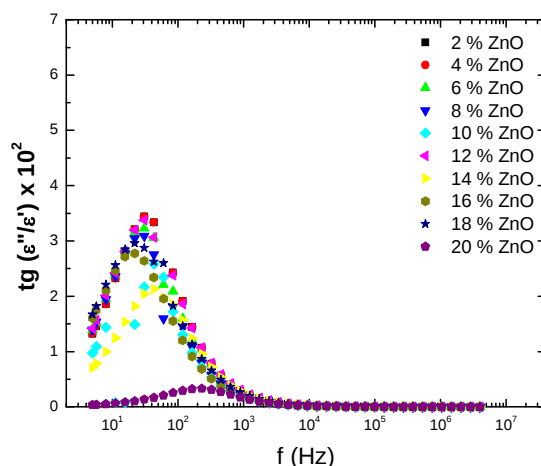


Figura 5. Gráfico da $\text{tg } \delta$ para os nanofluidos, com diferentes concentrações de ZnO, em função da frequência de medida.

CONCLUSÕES

Através da técnica de espectroscopia de impedância possível investigar as principais alterações das propriedades elétricas e dielétricas das suspensões contendo diferentes concentrações de ZnO suspensas em butoxietanol. A adição de diferentes concentrações de partículas de ZnO altera as propriedades dielétricas da suspensão. As modificações observadas devem ser correlacionadas à alterações na da estrutura do líquido, como adsorção sobre a superfície das partículas, tendo como consequência uma maior organização do líquido.

AGRADECIMENTOS

FAPESP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) 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.
- (2) 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.
- (3) ANJOS, R. D.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Novas Técnicas de Reometria Aplicadas a Suspensões Cerâmicas, **Cerâm.**, v.51, p.173-179, 2005.
- (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) NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Lanfredi. Dielectric Properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ Ceramics at High Temperature, **Mat. Lett.**, v.47, p.362-366, 2001.
- (6) NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. A.c. Conductivity and Conduction Mechanism of NaNbO₃ Semiconductor Antiferroelectric Ceramic: a Relaxational Approach at High Temperature. **App. Phys. Lett.**, v.83, n.13, p.3102-3104, 2003.
- (7) NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. Impedance Spectroscopy Analysis of High-Temperature Phase Transitions in Sodium Lithium Niobate Ceramic. **J. Phys. Cond. Mat.**, v.12, n.15, p.7833-7841, 2000.
- (8) 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.** v.3, n.10, p.3577–3581, 2006.
- (9) 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, **Cerâm.**, v.51, p.30-36, 2005.

- (10) 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.
- (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. Simulates study cases. **Mat. Res. Bull**, v.35, p.955-964, 2000.
- (14) DEBYE, P. Polar Molecules. **Chem. Cat. Comp.**, New York, 1929.

EFFECT OF CONCENTRATION OF ZnO ON THE DIELECTRIC BEHAVIOR OF A SUSPENSION

Abstract

Dilute or concentrated suspensions of ultrafine oxides particles in liquid comprise several stages or industrial products such as paints, ceramics, cosmetics and pharmaceuticals. This study investigated the main changes in electrical and dielectric properties of suspensions arising from changes in concentrations of ZnO (2 to 20% by weight) suspended in butoxyethanol. Electrical and dielectric characterization of suspensions of ZnO was performed by impedance spectroscopy in the range of frequencies between 5 Hz and 4 MHz. A cell pottle coaxial-type capacitor was used. The resistance and capacitance parameters of the suspension were obtained by numerical modeling of impedance diagrams with equivalent electric circuits. The values of static permittivity and permittivity of infinite suspensions were calculated. The parameters of dielectric permittivity and loss tangent as a function of frequency were calculated and discussed.

Keywords: ZnO, ceramic suspension; impedance spectroscopy; electric permittivity.