

## **INVESTIGAÇÃO DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS E DIELÉTRICOS DE UMA SUSPENSÃO E DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO**

I. A. O. Brito, M. R. M. S. Junior, G. D. F. Silva, A. R. F. Lima, F. S. Bellucci, L. O. Salmazo, M. A. L. Nobre  
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT, UNESP  
C.P. 467, CEP 19060-900, Presidente Prudente – SP, Brasil.  
iarabrito5@hotmail.com  
Departamento de Física, Química e Biologia  
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

### **RESUMO**

*Neste trabalho foi realizada a caracterização elétrica e dielétrica de uma suspensão de óxido de ferro em butoxietanol. A caracterização elétrica e dielétrica foi realizada utilizando-se espectroscopia de impedância. As medidas foram realizadas no intervalo de frequência entre 5 Hz e 13 MHz com potencial de 500 mV. O butoxietanol foi utilizado como fluido hospedeiro para as partículas de óxido de ferro. Os parâmetros resistência e capacitância da suspensão foram modelados por ajuste via circuitos elétricos equivalentes. Foram determinados 23 parâmetros elétricos e dielétricos da suspensão.*

**Palavras-chave:** Espectroscopia de impedância, suspensões, 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  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam dois terços dos interstícios octaédricos. Uma das faces do octaedro  $\text{FeO}_6$  apresenta uma pequena distorção, gerando um deslocamento regular de íons  $\text{Fe}^{3+}$  [6]. Assim, a formação de uma camada de íons  $\text{Fe}^{3+}$  entre as camadas de átomos de oxigênio é viabilizada. A distorção das faces octaédricas e a ausência de ligações secundárias, do tipo ponte de hidrogênio, promovem uma estrutura compacta com densidade em torno de 5,26 g/cm<sup>3</sup> [1].

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. 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.

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. Os parâmetros estruturais foram investigados por difratometria de raios X.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Preparação da suspensão**

A suspensão de partículas foi preparada utilizando 1% em peso de partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suspensas em 2-butoxietanol, a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 1 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 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  $\Lambda$  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  $\Lambda$  é igual a 0,3235 m<sup>[11]</sup>.

### **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  $\alpha$ -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%<sup>[11]</sup>.

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,  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente e  $\omega$  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  $\varphi$ .

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).

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

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

### **Caracterização por Difração de Raios X**

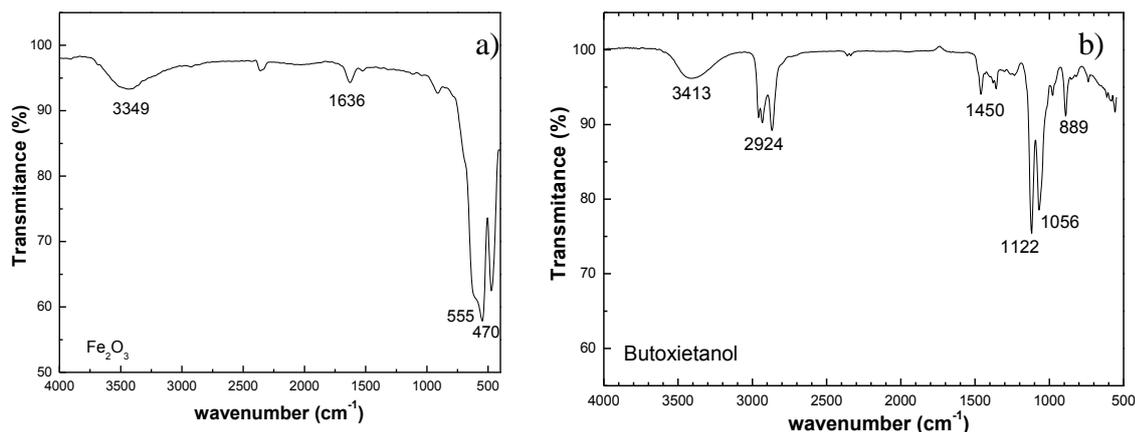
A caracterização estrutural do pó de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi realizada por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$ ) no intervalo de  $10 \leq 2\theta \leq 90$ . As características estruturais do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram analisadas através do método de Rietveld, empregando o programa FULLPROF<sup>(9)</sup> para o refinamento dos parâmetros estruturais.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

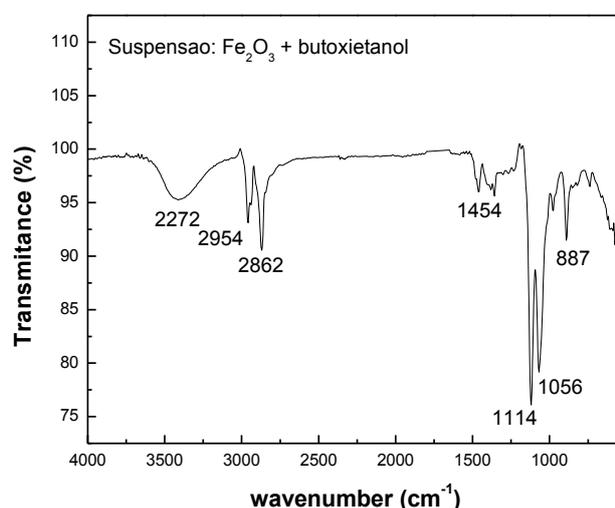
### **Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho**

A Figura 1 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho para a) óxido de ferro e b) butoxietanol.

A Figura 2 mostra o espectro da suspensão de óxido de ferro em butoxietanol. A Tabela I lista as atribuições das bandas  $\nu_1$  e  $\nu_2$  observadas nos espectros de absorção.



**Figura 1.** Espectro de absorção no infravermelho na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  para a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e b) butoxietanol.



**Tabela I.** Atribuições de bandas vibracionais do óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Grupo Funcional	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
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

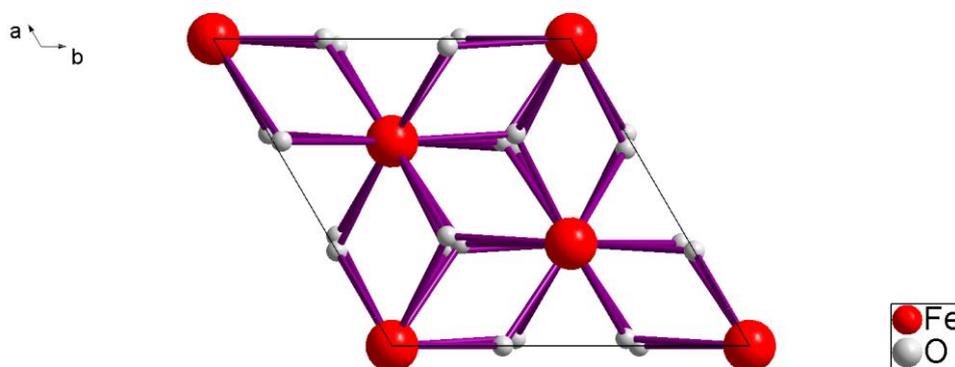
**Figura 2.** Espectro de absorção no infravermelho na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  para a suspensão de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em butoxietanol.

Bandas entre 3200 – 3350  $\text{cm}^{-1}$  tem sido atribuídas a estiramentos de grupos hidroxila  $\text{OH}^-$ , associados as deformações axiais nos átomos de hidrogênio ligados a oxigênio. Bandas entre 1600 – 640  $\text{cm}^{-1}$  tem sido associadas à deformação de moléculas de  $\text{CO}_2$ . As bandas entre 1000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  são usualmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. Entre 600 e 400  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem os estiramentos  $\nu_1$  dos sítios tetraédricos e  $\nu_2$  dos sítios octaédricos da estrutura cristalina. O estiramento mais intenso observado no intervalo entre 600 – 550  $\text{cm}^{-1}$  e o menos intenso entre 450 – 385  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente<sup>[12-14]</sup>.

### **Análise dos dados por Difratoimetria de Raios-X**

As linhas de difração do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram indexadas com base na unidade de célula hexagonal (Ficha JCDPS: 33-0664). De acordo com dados desta ficha, a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresenta simetria hexagonal, compatível com o grupo espacial  $R -3 c$  (167) com parâmetros de rede:  $a = b = 5,03024(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,745812(3) \text{ \AA}$ . O volume da cela unitária é igual a  $V = 301,6653(2) \text{ \AA}^3$ . A partir das posições atômicas obtidas no refinamento foi construída a cela unitária do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , utilizando-se o programa Diamond 3.2<sup>®</sup>.

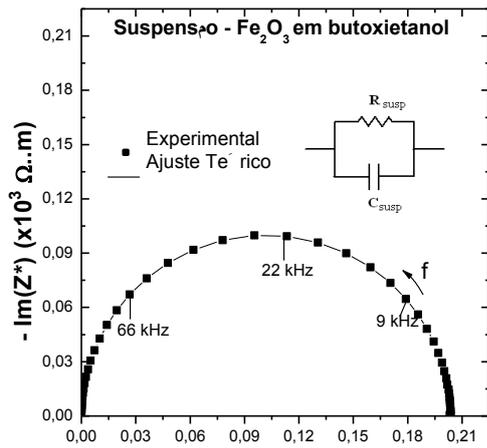
A Figura 3 mostra a cela unitária obtida para o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 3.** Representação esquemática da cela unitária obtida para o óxido de ferro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### **Análise dos dados por espectroscopia de impedância**

A Figura 4 mostra o diagrama de impedância normalizado pelo fator geométrico da célula de medida para a suspensão de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com a respectiva curva de ajuste teórico. De acordo com o ajuste do diagrama de impedância, os valores modelados de resistência ( $R$ ), capacitância ( $C$ ) e frequência de relaxação ( $f_0$ ) para o fluido, e para a suspensão estão listados na Tabela II.



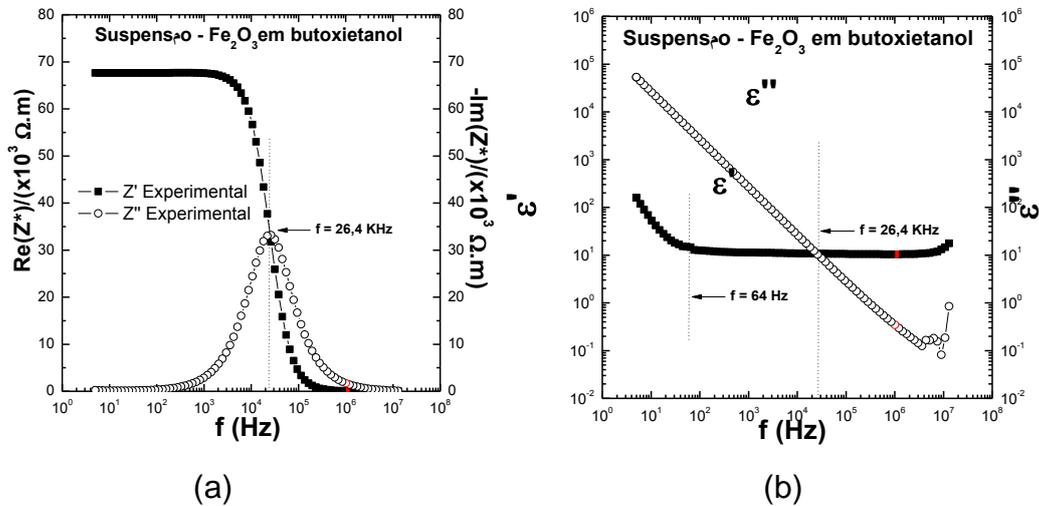
**Tabela II.** Parâmetros Físicos do butoxietanol e da suspensão.

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

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

**Figura 4.** Diagrama de impedância e ajuste teórico para o nanofluido de óxido de ferro em butoxietanol.

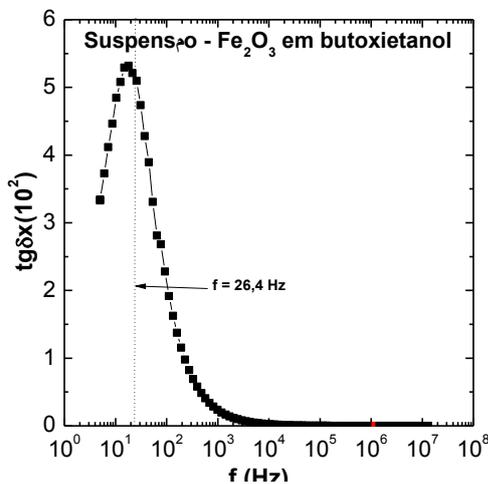
A Figura 5 a) e b) mostra as componentes real e imaginária da da impedância e permissividade complexa em função da freqüência, respectivamente.



**Figura 5.** a) Componente real e imaginária da impedância normalizados em função da freqüência para a suspensão de óxido de ferro em butoxietanol b) Componentes real e imaginária da permissividade em função da freqüência para a suspensão de óxido de ferro em butoxietanol.

De acordo com a Figura 5a, 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 está associado ao processo de relaxação elétrica<sup>[11]</sup>. De acordo com a Figura 5b, a partir de 37 Hz, a curva da parte real da permissividade das partículas suspensas em butoxietanol é quase independente da frequência de medida, o que sugere que o comportamento dispersivo da curva da parte imaginária da permissividade não está vinculado à perdas por condução.

A Figura 6 mostra o gráfico da tangente das perdas em função da frequência para a suspensão.



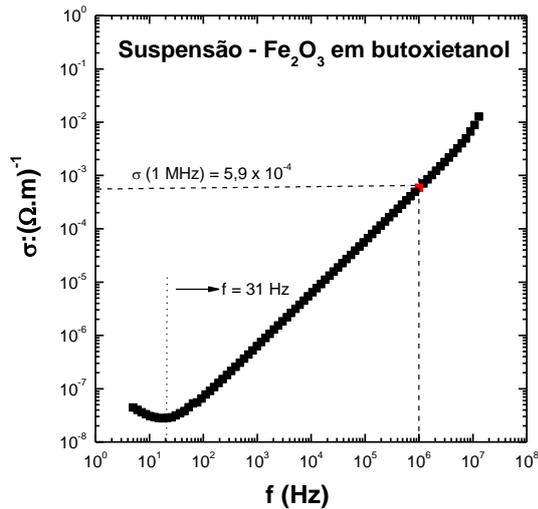
**Figura 6.** Gráfico da tangente das perdas em função da frequência para a suspensão de óxido de ferro em butoxietanol.

**Tabela III.** Valores de condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para a suspensão em função da frequência.

Frequência	tg $\alpha$
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	$3,3 \times 10^0$

De acordo com a Fig. 6, a curva apresenta um ponto de máximo em 26,4 Hz, o qual pode estar associado a processos de relaxação lentos. Uma diminuição da magnitude das perdas ocorre com o aumento da frequência. A Tabela III mostra o valor das perdas para uma série de frequências mostrando-se independente da frequência acima de  $10^4$  Hz.

A Figura 7 mostra a evolução da condutividade elétrica da suspensão em função da frequência.



**Figura 7.** Condutividade em função da frequência para a suspensão de óxido de ferro em butoxietanol.

**Tabela IV.** Valores de condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para a suspensão em função da frequência.

Frequência	$\sigma$ (Ω.m) <sup>-1</sup>
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	$5,87 \times 10^{-4}$

De acordo com a Fig. 7, a condutividade elétrica é função da frequência em todo o intervalo de frequência caracterizado. A característica geral é a do fluido. Para frequências abaixo de 31 Hz observa-se um aumento da condutividade com o aumento da frequência. Este processo não é claro, mas mantém correlação com o máximo nas perdas, ver Fig 6. Acima de 31 Hz há um aumento da condutividade como aumento da frequência de medida. Tabela IV mostra valores de condutividade em uma série de frequências.

## CONCLUSÕES

A caracterização elétrica, por espectroscopia de impedância, mostrou ser uma ferramenta flexível para a determinação dos parâmetros elétricos e dielétricos da suspensão. O espectro de impedância da suspensão foi determinado.

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

## REFERÊNCIAS

- [1] LANFREDI S. *et al.* Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) basal planes. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 14, p. 6455-6466, 2003.
- [3] MORIN, F. J. Electrical properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physical Review**, v. 93, n. 6, p. 1195-1199, 1954.
- [4] GURLO, A.; *et al.* A p- to n-transition on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Bi<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub> 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 Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 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 EL-ATI, M. I. Spectral studies of  $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  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  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , **Phys. Stat. Sol. A**, v. 134, n. 1, p. 263-271, 1992.

## INVESTIGATION OF ELECTRIC AND DIELECTRIC PARAMETERS OF A SUSPENSION AND IRON OXIDE PARTICLES

### ABSTRACT

In our study was performed the electrical and dielectric characterization of a suspension of iron oxide in butoxyethanol and particles of iron oxide. The electrical and dielectric characterization was held using the technique of impedance spectroscopy. Measurements were performed in the frequency range between 5 Hz and 13 MHz with a potential of 500 mV. The butoxyethanol was used as host for the fluid particles of iron oxide. The resistance and capacitance parameters of the suspension and the particles were modeled by setting via equivalent circuits. The contribution of electrical and dielectric particles of iron oxide was obtained by deconvolution of the impedance data. Structural characterization of the suspension and the particles was performed by means of vibrational absorption in the infrared diffraction and X-ray. Were determined 23 electrical and dielectrics parameters of the particles and the suspension. Modifications of electrical parameters and dielectric fluid, generated by the addition of particles, are discussed.

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