Comportamento Reológico De Nanofluidos Paramagnéticos Preparados Com A Fase Cerâmica Ferrita De Níquel Zinco

W. S. F. Carmo, L. O. Salmazo, F. S. Bellucci, M. A. L. Nobre
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
e-mail: will.rj@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho são investigadas as propriedades reológicas de nanofluidos contendo nanopartículas paramagnéticas dispersas. Nanopartículas de ferritas com estequiometria Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe₂O₄ foram sintetizadas por rota química através do método poliol modificado. Os nanofluidos foram preparados utilizando um poliálcool como fase contínua, sendo as nanopartículas dispersas em frações de 30% e 50% em peso. O comportamento reológico foi investigado através de viscosímetro com células de medida tipo cilindros concêntricos. A tensão de cisalhamento foi medida em função da taxa de cisalhamento sendo suficiente para classificar os nanofluidos. O efeito da concentração de partículas sobre a viscosidade do sistema é discutido.

Palavras-chave: Paramagnetismo, Ferritas de Ni-Zn, nanopartículas, nanofluidos, propriedades reológicas.

INTRODUÇÃO

Quando os materiais paramagnéticos são imersos em um campo magnético externo (B), a interação entre o momento de dipolo magnético e o campo gera um torque resultante que tende a alinhar o dipolo magnético com o campo magnético externo. O campo magnético resultante no interior do material passa a ser a soma entre o campo magnético externo (B₀) e o campo magnético induzido (B_i = μ_0 M) de mesma direção e sentido do campo externo proveniente da magnetização dos dipolos. A permeabilidade relativa do material (μ_r) pode ser determinada pela razão entre a permeabilidade do material (μ) e a permeabilidade do vácuo (μ_0) como na Equação (A).

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{A}$$

Essa classe de materiais tem permeabilidade relativa (μ_r) pouco maior que uma unidade como, por exemplo, o alumínio com μ_r = 1,000022 desta forma os efeitos só são observados em temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos⁽¹⁾.

Um dos principais grupos cerâmicos com propriedades magnéticas é formado por cerâmicas intituladas como Espinélio com fórmula estrutural seguindo o modelo AB_2O_4 , onde A e B são metais di e tri-valentes, respectivamente. Nesta estrutura, a cela unitária é composta por 56 íons sendo 32 ânions (O^{2-}) e 24 cátions (8 cátions A^{2+} e 16 cátions B^{3+}). Na estrutura espinélio os cátions di-valentes ocupam sítios tetraedrais sendo coordenados por quatro oxigênios e os cátions tri-valentes ocupam sítios octaedrais sendo coordenados por seis oxigênios. Os materiais típicos que compartilham essa estrutura incluem $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ e Ni Al_2O_4 . Porém, a maior parte das cerâmicas magnéticas possui estrutura derivada do espinélio, denominada espinélio inverso devido a maior estabilidade da rede quando os metais A e B são metais de transição. A diferença entre as estruturas consiste apenas na diferente forma de distribuição dos cátions nos sítios atômicos. Na estrutura espinélio inverso os cátions di-valentes (A) e metade dos cátions tri-valentes (B) ocupam os sítios octaedrais e os sítios tetraedrais e os sítios tetraedrais são ocupados pela outra metade de cátions do metal B ⁽²⁾.

1801

Dentre os materiais com estrutura tipo espinélio inverso destaca-se a fase cerâmica paramagnética ferrita de Ni-Zn com simetria cúbica e grupo espacial Fd3m com célula unitária exibindo uma ocupação representada por $(Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+})[Ni_x^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]O_4^{2-}$. Nesta fórmula os cátions metálicos de transição em () ocupam o sítio tetraédrico A e os cátions metálicos em [] ocupam o sítio octaédrico B. Se considerar a inexistência de cátions de Zn²⁺ na ferrita, a quantidade de ferro em ambos os sítios atômicos seria igual e sua contribuição para o momento de dipolo magnético seria cancelada cabendo aos cátions de Ni²⁺ a formação do momento de dipolo magnético do material. Com a dopagem da ferrita com cátions Zn²⁺ obrigatoriamente há uma migração de cátions Fe³⁺ dos sítios tetraedrais para os sítios octaedrais desbalanceando a igualdade inicial de cátions Fe³⁺. Desta forma há um aumento abrupto na magnitude do momento de dipolo magnético por que os cátions de Fe³⁺ e os de Zn²⁺ passam a contribuir para o momento de dipolo

A Figura 1 mostra a estrutura da ferrita $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ com os sítios octaedrais em vermelho e tetraedrais em amarelo.





Neste trabalho foi realizada a caracterização estrutural das nanopartículas de Ni_{0,58}Zn_{0,48}Fe₂O₄ utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho. A técnica reológica foi realizada para a investigação da evolução dos parâmetros viscosidade e parâmetros de cisalhamento dos nanofluidos formados pela cerâmica Ni_{0,58}Zn_{0,48}Fe₂O₄ como fase dispersa e butoxietanol como fase contínua.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da fase Ni_{0,58}Zn_{0,48}Fe₂O₄ via método poliol modificado

A fórmula química, pureza, peso molecular e a origem dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido paramagnético $Ni_{0,58}Zn_{0,48}Fe_2O_4$ (NZF) via Método Poliol Modificado ⁽⁴⁾ encontram-se na Tabela 1.

Tabela	1.	Reagentes	utilizados	na	síntese	do	precursor	da	fase	cerâmica
Ni _{0,58} Zn ₀	_{,42} Fe	e ₂ O ₄ .								

Nome	Fórmula Química	Pureza	Peso Molecular	Origem
Óxido de Níquel	Ni ₂ O ₃	P.A.	165,38	NUCLEAR
Óxido de Zinco	ZnO	P.A.	129,39	VETEC
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	P.A.	111,70	VETEC
Etilenoglicol	$C_2H_4(OH)_2$	P.A.	62,07	FMAIA
Ácido Nítrico	HNO ₃	65%	63,02	NUCLEAR

Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico e etilenoglicol de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de N₂ com fluxo de 300 mL/min. A temperatura foi elevada a 150°C, com patamar de 2 h e depois até 300°C, com patamar de 1 h para com taxa de 10°C/min. O pó precursor, após desaglomerado e peneirado (325 mesh) foi calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI. A calcinações do pó precursor da fase Ni_{0,58}Zn_{0,48}Fe₂O₄ foi

realizada em entre 400°C e 700°C com intervalo de 100°C e patamar de três horas na temperatura final de calcinação. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min com fluxo de ar de 7 L/min. Os materiais obtidos possuem tamanho médio de cristalito inferiores a 100 nm como mostrado em trabalhos realizados anteriormente ⁽⁵⁾.

Espectroscopia por absorção na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) consiste em incidir um feixe monocromático coerente e colimado de radiação eletromagnética na amostra a ser analisada ⁽⁶⁾. Monitora-se então a intensidade e o comprimento de onda da luz que atravessa a amostra ao longo do comprimento de onda varrido, obtendo-se um espectro de absorção ou transmissão, característico do material. A absorção de energia em determinados comprimentos de onda caracteriza o material, uma vez que esta absorção está relacionada ao tipo de ligação química existente no material.

As Figuras 2 a) e b) mostram imagens do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pronto para realizar medidas (item a) e com a câmara de medidas aberta (item b).



Figura 2. Imagem do espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). **a)** equipamento pronto para realizar medidas e **b)** equipamento com a câmara de amostra aberta.

A análise de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) das nanopartículas foi realizada em um espectrofotômetro da marca Digilab

modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral utilizado foi de 1000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção de 1:100.

Preparação dos Nanofluidos

Os nanofluidos foram preparados utilizando o 2-butoxietanol (BTXOL) da marca Fluka, com pureza superior a 98%, como fase contínua ou meio hospedeiro para as nanopartículas paramagnéticas ferritas de níquel-zinco com estequiometria Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe₂O₄. Foi utilizado 30% e 50% em peso de nanopartículas calcinadas a 700°C suspensas em BTXOL e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 1 min. sem a utilização de dispersantes.

Caracterização Reológica

Reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria sob a ação de uma força ou mais freqüentemente de um campo de forças. Está associada ao estudo da resposta interna dos materiais quando da aplicação de diferentes forças. Quando uma pequena tensão é aplicada à um material sólido, uma deformação se inicia. O material irá continuar a se deformar até que as tensões moleculares (internas) se estabeleçam e se equilibrem com as tensões externas⁽⁷⁾.

As Figuras 3 mostra a imagen do reômetro utilizado para realizar a caracterização dos nanofluidos.



Figura 3. Imagem do reômetro digital utilizado para a caracterização reológica dos nanofluidos.

A caracterização reológica da suspensão foi realizada em um reômetro Brookfield model programmable DV-III ultra rheometer. O periférico utilizado possui geometria de cilindros concêntricos para pequenas amostras (*Small Sample Adapter*) com spindle RV 18. As medidas foram realizadas na freqüência de 20 a 150 rpm com passo de 2,5 rpm e tempo de estabilização de 15 segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A identificação das ligações químicas, a formação da fase cerâmica Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe₂O₄ e a evolução da cristalinidade foram avaliadas através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de absorção na região do infravermelho da fase Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe₂O₄, obtidos via Método Poliol Modificado, calcinada em diferentes temperaturas, são mostrados na Figura 4.



Figura 4. FTIR entre 4000 a 400 cm⁻¹ da fase cerâmica $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método poliol modificado e calcinadas entre 400°C e 700°C.

A Tabela 2 lista as atribuições tentativas das bandas observadas nos espectros de absorção da ferrita Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe₂O₄, calcinadas em diferentes temperaturas.

Bandas de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição	Bandas de Absorção (cm ⁻¹)	Atribuição
400-450	(Fe ³⁺ - O ²⁻) - octaedro	900 a 1100	(C-C), (C-O)
482	(Ni-O)	1300 a 1700	(C=O), (C–O) _{Adsorvido}
437 a 505	ZnO	2300 a 2500	(C=O)
585	(Fe ³⁺ - O ²⁻) - tetraedro	3300 a 3500	(O–H) _{Adsorvido}
860 a 865	(O-C=O)		

Tabela 2. Atribuições tentativas de bandas vibracionais da ferrita Ni_{0.58}Zn_{0.42}Fe₂O₄.

De acordo com as Fig. 4 e com as atribuições listadas na Tab. 2, para os espectros de todas as fases há formação de *shoulder* (1250 a 450 cm⁻¹), característico da fase NZF proveniente da sobreposição de bandas distintas e resolvidas, porém com números de ondas próximos. Para NZF, a banda de absorção v_1 (entre 500 e 600 cm⁻¹) é atribuída às vibrações de estiramento metal–oxigênio nos sítios tetraédricos e a banda de absorção v_2 , em torno de 400 cm⁻¹, é atribuída às vibrações de estiramento metal–oxigênio nos sítios tetraédricos por metal–oxigênio nos sítios octaédricos ⁽⁸⁾. Cátions Ni²⁺ possuem preferência por

ocupação de sítios octaédricos devido à distribuição de carga dentro da estrutura cristalina. No entanto, os íons Fe³⁺ podem ocupar os sítios octaédricos e tetraédricos. Os íons de Zn²⁺ possuem preferência em sítios tetraédricos devido à possibilidade de realizar ligação covalente com o oxigênio envolvendo a hibridização sp³, assim a substituição de íons Fe³⁺ por Zn²⁺ afeta as vibrações (FeO₄) do sítio tetraédrico^(9, 10).

Através dos espectros de absorção no infravermelho é possível acompanhar a redução das bandas orgânicas e um aumento da simetria do material em função da temperatura de calcinação. Em temperaturas elevadas, há a persistência de algumas bandas de pequena intensidade relacionada a grupos carbônicos adsorvidos nas amostras. O aumento do tempo de calcinação pode ser uma alternativa para a eliminação destes compostos.

As Figuras 5 a) e b) mostram os gráficos obtidos para a viscosidade e a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para nanofluidos funcionais de ferrita de níquel-zinco ($Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$) com diferentes concentrações de nanopartículas, respectivamente.



Figura 5. Evolução dos parâmetros reológicos de nanofluidos funcionais de ferrita de níquel-zinco, Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe₂O₄. **a)** Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e **b)** tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

De acordo com a Fig. 5 a) e b) a evolução dos parâmetros investigados sugerem que os nanofluidos funcionais apresentam comportamento aproximadamente Newtoniano. O aumento da quantidade de nanopartículas altera a evolução dos parâmetros reológicos viscosidade e tensão de cisalhamento. Como esperado, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento e cresce com o aumento percentual da fração de nanopartículas possivelmente associado ao crescimento da proporção de fluido organizado. A tensão de cisalhamento cresce com o aumento da taxa de cisalhamento devido ao aumento da quantidade de energia fornecida e decresce com o aumento percentual da fração de nanopartículas o que sugere redução na capacidade de armazenamento de energia ^(11, 12).

CONCLUSÕES

Nanopartículas do óxido ferrita de níquel-zinco com estequiometria Ni_{0.58}Zn_{0.42}Fe₂O₄ foram sintetizadas pela rota química denominada Método Poliol Modificado calcinados entre 400°C e 700°C obtendo-se pós nanométricos. Através da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram identificadas a ligações características da fase desejada. A definição das bandas e a revisão da literatura sugerem a formação de fase única e cristalina. Nanofluidos funcionais foram preparados através da adição destas nanopartículas paramagnéticas calcinadas a 700°C em butoxietanol. A caracterização reológica foi realizada e a evolução dos parâmetros viscosidade e tensão de cisalhamento sugerem que os nanofluidos funcionais investigados apresentam comportamento próximo ao de um fluido Newtoniano.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT/UNESP e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo 09/00523-8) pelo suporte financeiro.

1809

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) – A. A. Yousif, M. E. Elzain, H. H. Sutherland, M. H. Abdalla, S. F. A. Mansour. *J. Phys. Condens. Matter*, v.6, n.29, p.5717-5724, (1994).

(2) – B. Gillot, F. Jemmali. *Phys. Stat. Sol.*, v.76, n.2, p.601-608, (1983).

(3) – . N. Simões, D. A. Vieira, M. C. Silva, L. Gama, A. C. F. M. Costa, R. H. G. A. Kiminami. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.2, p. 26-31, (2009).

(4) – F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz. *J. Mater. Educ.*, v.13, p.79-94, (1999).

(5) – L. O. Salmazo, A. R. F. Lima, F. S. Bellucci, D. Gouvêa, S. Lanfredi, M. A. L. Nobre. Análise estrutural e de crescimento de cristalito de ferrita com estequiometria Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ sintetizada via método poliol modificado *In. Anais do 52° Congresso Brasileiro de Cerâmica,* Florianópolis/SC, 12p, (2008).

(6) – S. Lanfredi. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – SP, Universidade Federal de São Carlos. f.210, (1993).

(7) – C. W. Macosko. Wiley-VCH, New York (1994).

(8) – A. M. El-Sayed. Ceram. Int., v.28, p.363, (2002).

(9) – R. D. Waldron. *Phys. Rev.*, v.99, n.6, p.1727-1735, (1955).

(10) – N. Kasapoglu, B. Birsoz, A. Baykal, Y. Koseoglu, M.S. Topray. *Central European Journal of Chemistry.* v.5, n.2, p.270, (2007).

(11) – B. I. Lee, J. P. Rives. Colloids and Surfaces, v.56, p.25-43, (1991).

(12) – J. P. Rives, B. I. Lee. Colloids and Surfaces, v.56, p.45-58, (1991).

Rheological Behavior of Paramagnetic Nanofluids Prepared with Phase Ceramics of a Nickel Zinc Ferrite

ABSTRACT

This work investigates the rheological properties of nanofluids containing paramagnetic nanoparticles. Ferrite nanoparticles with stoichiometry $Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe_2O_4$ were synthesized by chemical route through the Modified Polyol Method. The nanofluids were prepared using a polyalcohol as continuous phase, and the nanoparticles dispersed in fractions of 30% and 50% by weight. The rheological behavior was investigated through viscosity measurement sample holder type concentric cylinders. The shear stress was measured as the shear rate is sufficient to classify the nanofluids. The effect of particle concentration on the viscosity of the system is discussed.

Key-Words: Nanoparticles, Ni_{0,58}Zn_{0,42}Fe₂O₄, Paramagnetic Nanofluid, Rheological Behavior.