

Efeitos Da Adição De Nanopartículas De $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Sobre As Propriedades De Excesso De Nanofluidos Preparados Com Mistura De Líquidos Polares

F. S. Bellucci, L. O. Salmazo, M. 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: nobremal@fct.unesp.br

RESUMO

As propriedades elétricas e dielétricas de nanofluidos contendo nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ suspensas em diferentes fluidos baseados na mistura em diferentes proporções de butoxietanol e etanol foi investigada. A caracterização elétrica e dielétrica das suspensões foi realizada por espectroscopia de impedância, no intervalo de freqüências entre 5 Hz e 1 MHz. A célula de caracterização elétrica de líquidos utilizada possui geometria cilíndrica tipo capacitor coaxial. O comportamento elétrico e dielétrico de cada nanofluido em função da fração volumétrica dos líquidos na mistura foi investigado. Os valores da permissividade estática, permissividade infinita e permissividade excedente dos nanofluidos foram calculados e discutidos.

Palavras-chave: Óxidos ferroelétricos, Nanopartículas, Mistura de líquidos, Nanofluidos.

INTRODUÇÃO

Materiais óxidos com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze (TTB), similar aos óxidos K_xWO_3 e Na_xWO_3 ($x \leq 1$), possui crescentes aplicações em tecnologia de ponta, seja como materiais monocristalinos ou policristalinos ⁽¹⁾. Estes compostos têm atraído interesse nos setores científicos e técnico-industriais, atuando como materiais para a modulação de lasers e multiplicidade de frequência, geração de segundo harmônico, aplicações em detectores piroelétricos e transdutores piezoelétricos ⁽²⁾. Os sistemas $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBTa) ⁽³⁾ e $KSr_2Nb_5O_{15}$ (KSN) são considerados como promissores materiais ferroelétricos.

De particular interesse são os nanocompósitos e nanofluidos destes materiais. De fato, o óxido niobato de potássio e estrôncio com estequiometria $KSr_2Nb_5O_{15}$ também pode ser utilizado como fase dispersa na preparação de nanofluidos. O termo nanofluido é utilizado para descrever misturas bifásicas heterogêneas em que a fase contínua é um fluido e a fase dispersa pode constituído por moléculas ou partículas de dimensões nanométricas, da ordem de 10^{-9} m ^(4, 5). A inserção da fase dispersa no fluido pode modificar as propriedades específicas do fluído, como a condutividade térmica, elétrica, bem como o comportamento dielétrico do fluido. Tais fenômenos podem ser utilizados para manipular o nanofluido ou modular propriedades.

Misturas do tipo líquido-líquido podem ser observadas em diversas aplicações tecnológicas e industriais como: solventes e tintas, aplicações cosméticas, farmacêuticas, líquidos de calibração, agroquímica e cerâmicas. Em geral misturas de solventes polares apresentam respostas dependentes da concentração de cada um dos componentes ^(6, 7). Dentre os componentes mais comuns em misturas pode-se ressaltar o etanol ou álcool etílico (CH_3CH_2OH) ⁽⁸⁾, líquido incolor, inflamável, volátil e utilizado na fabricação de alimentos fermentados, na farmacologia, composição de compostos orgânicos e como biocombustível, e o butoxietanol ($C_6H_{14}O_2$) ⁽⁸⁾, utilizado como solvente em tintas, formulações de resinas acrílicas e superfícies de revestimentos (coating). Ambos os líquidos são formados por moléculas polares.

As moléculas polares apresentarem dois pólos elétricos, correlacionados à distribuição não uniforme das cargas nas moléculas, resultando em um vetor momento

dipolar ($\vec{\mu}$) orientado do pólo (+) para o pólo (-). Quando uma molécula é formada por mais de dois átomos a sua polaridade é expressa pelo vetor momento dipolar resultante ($\vec{\mu}_R$), que será a soma dos vetores momento de dipolo de todas as ligações existentes na geometria espacial da molécula. O momento de dipolo elétrico da molécula pode ser investigado aplicando-se um estímulo externo a certa frequência e monitorando-se a resposta obtida. Para tanto, frequências na região de microondas são necessárias. Entretanto, a interação entre os dipolos de cada moléculas denominados de “interação dipolo-dipolo” pode ser investigada na região de rádio frequência. A espectroscopia de impedância, técnica de caracterização elétrica e dielétrica, consiste em submeter à amostra a uma tensão senoidal, com frequências típicas na região de rádio frequências, de amplitude fixa e monitoramento da corrente elétrica. Essa técnica, quando aplicada em um amplo espectro de frequência permite investigar processos de polarização e relaxação elétrica/dielétrica mostrando-se uma ferramenta adequada para a caracterização da interação de líquidos polares e nanofluidos.

Neste trabalho foi realizada a caracterização elétrica utilizando a técnica de espectroscopia de impedância na investigação das propriedades elétrica e dielétrica dos nanofluidos da fase cerâmica KSN suspensa em butoxietanol e etanol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais utilizados

A fórmula química, pureza, peso molecular e a origem dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (KSN) via Método Poliol Modificado são listados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados neste trabalho.

| Nome | Fórmula Química | Pureza | Peso Molecular | Origem |
|------------------------|--|--------|----------------|--------------|
| Ácido Nítrico | HNO ₃ | P.A. | 63,01 g/mol | NUCLEAR |
| Carbonato de Estrôncio | SrCO ₃ | P.A. | 147,6 g/mol | VE TEC |
| Carbonato de Potássio | K ₂ CO ₃ | P.A. | 138,2 g/mol | VE TEC |
| Etilenoglicol | CH ₃ O | P.A. | 62,07 g/mol | NUCLEAR |
| Sal Complexo de Nióbio | NH ₄ H ₂ [NbO(C ₂ O ₄) ₃].3H ₂ O | P.A. | 477,8 g/mol | CBMM - Araxá |

Síntese da fase K₂Sr₂Nb₅O₁₅ via método poliál modificado

A origem e o peso molecular dos reagentes de partida empregados na síntese do óxido ferroelétrico K₂Sr₂Nb₅O₁₅ (KSN) via método poliál modificado estão listadas na Tabela 1.

Em um béquer de dois litros foi realizada a dissolução em ácido nítrico de todos os sais precursores que fazem parte da estequiometria da fase cerâmica estudada. Após a dissolução de todos reagentes de partida, foi adicionado ao sistema cerca de 100 mL de etilenoglicol. Com o aumento gradual da temperatura houve a liberação de um gás de cor amarela, devido à decomposição do grupo NO₃, similar ao processo que se desenvolve em síntese via Método Pechini ⁽⁹⁾. Foi realizada uma pré-calcinação sob atmosfera de O₂ com fluxo de 500 mL/min. A temperatura foi aumentada a uma taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 150 °C, com patamar de 2 h e aquecido até 300 °C, com patamar de 1 h para a eliminação parcial dos elementos não pertencente a estequiometria da fase. O pó precursor foi então desaglomerado em almofariz de ágata e forçado a passar por peneira de 325 mesh com abertura de 45 µm e calcinado em um forno tipo câmara (volume de 3 litros) da marca INTI.

A calcinações do pó precursor da fase K₂Sr₂Nb₅O₁₅ foi realizada em 850°C. Foi realizado um patamar de dez horas (600 min) em 300°C para a eliminação de resíduos orgânicos e um patamar de duas horas (120 min) na temperatura final de calcinação. Durante o aquecimento foi utilizando uma taxa de variação de temperatura de 5 °C/min

e fluxo de nitrogênio de 150 mL/min para evitar que houvesse oxidação da amostra com formação de segunda fase.

Preparação da Mistura de Fluidos Polares

As misturas de fluidos etanol-butoxietanol foram preparadas misturando butoxietanol da marca Fluka com etanol anidro) da marca VETEC nas seguintes concentrações de 0% a 100% de butoxietanol com decréscimo de 20% de etanol. A caracterização elétrica foi realizada em um intervalo máximo de 5 min. mantendo o periférico de caracterização hermeticamente vedado para evitar evaporação da solução ou de algum componente da solução.

Preparação dos Nanofluidos

Misturas de fluidos foram preparadas utilizando-se 100%, 80%, 60%, 40%, 20% e 0% de 2-butoxietanol da marca Fluka, com pureza superior a 98% com Etanol da marca VETEC com pureza analítica, como fase contínua ou meio hospedeiro para as nanopartículas de $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. Os nanofluidos foram preparados por adição de 1% em peso de nanopartículas nas misturas de fluidos. O nanofluido foi homogeneizado em ultra-som durante 1 min. A caracterização elétrica e dielétrica dos nanofluidos foi realizada em um intervalo máximo de 5 min. evitando um eventual processo de sedimentação.

Célula de Caracterização

A célula de caracterização dielétrica para líquidos e suspensões possui geometria cilíndrica e forma um capacitor do tipo coaxial ⁽⁹⁾. 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 $\Lambda = 0,3235 \text{ m}$.

Caracterização elétrica e dielétrica por espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância tem sido utilizada na caracterização de líquidos ⁽¹⁰⁾, suspensões de partículas ⁽¹¹⁾, cerâmicas semicondutoras e ferroelétricas ⁽¹²⁾. 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 1 MHz (precisão de 0,01%), com um potencial aplicado de 500 mV em temperatura ambiente e umidade relativa do ar controlada em 46%.

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 $I(t) = I_0 \exp(j\omega t + j\varphi)$, 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):

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

onde, $Z'(\omega)$ é a componente real da impedância, $Z''(\omega)$ é a componente imaginária da impedância, j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$ e φ é o ângulo de fase.

A frequência correspondente ao ponto máximo do gráfico de impedância, $Z'(\omega)$ vs $Z''(\omega)$ está associada ao processo de relaxação sendo denominada de frequência linear de relaxação (f_0), a qual foi determinada pela relação $f_0 = 1/2.\pi.R.C$, onde R é a

resistência da amostra e C a capacitância da amostra. Em geral, os parâmetros R e C podem ser determinados por ajuste teórico dos dados experimentais via modelagem numérica em circuitos elétricos equivalentes. A modelagem numérica foi realizada utilizando-se o software EQUIVCRT⁽¹³⁾.

A permissividade infinita (ϵ_{∞}) é obtida através da curva da permissividade real em frequência elevada como a de 1 MHz e a permissividade estática (ϵ_s) através da Equação (B):

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

$\omega_{m\acute{a}x}$ representa a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância exibe um valor máximo ou ponto de máximo.

O comportamento dielétrico de misturas de líquidos polares pode ser estimado através do parâmetro de excesso. O parâmetro de excesso permite acessar informações sobre as interações entre líquidos de mistura polar. Estas propriedades são relevantes para detecção do domínio cooperativo na mistura como a formação de dímeros e multímeros, associados à interação intermolecular específica. O parâmetro excesso de permissividade é definido pela Equação (C):

$$\epsilon^E = (\epsilon_s - \epsilon_{00})_m - [(\epsilon_s - \epsilon_{00})_A X_A + (\epsilon_s - \epsilon_{00})_B X_B] \quad (C)$$

onde X_A e X_B representam a fração molar dos fluidos polares A e B na mistura⁽¹⁴⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização elétrica de nanofluidos

A Figura 1a mostra os diagramas de impedância normalizados dos nanofluidos contendo 1% em peso de nanopartículas de KSN suspensas em diferentes proporções de butoxietanol e etanol. A Figura 1b mostra a parte imaginária da impedância em função da frequência de medida.

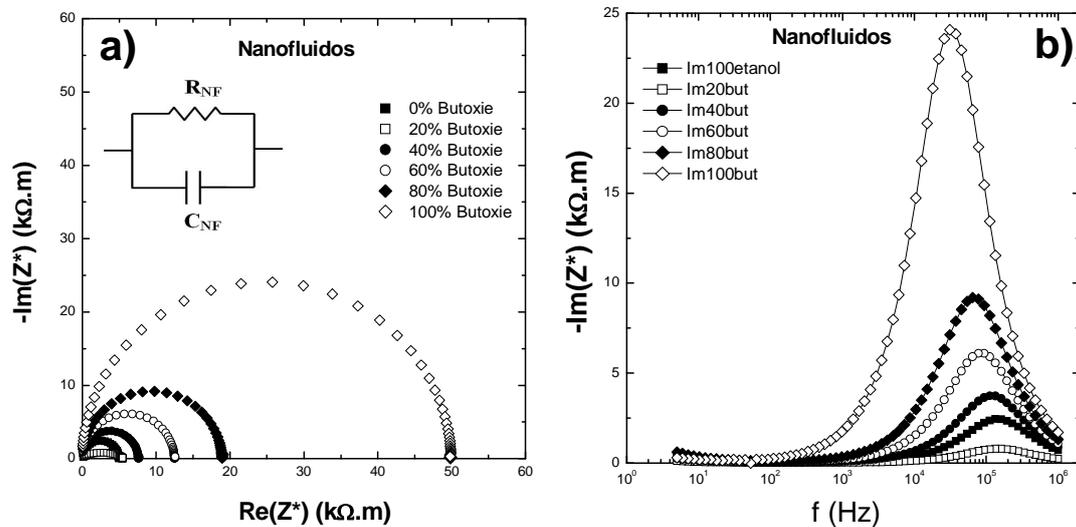


Figura 1. a) Diagramas de impedância das suspensões contendo 1% em peso de nanopartículas de KSN e diferentes proporções de butoxietanol e etanol para. **b)** Parte imaginária da impedância em função da frequência de medida.

Como esperado, na região de frequência analisada, apenas uma contribuição é aparente sobre a resposta observada para as amostras. A resposta elétrica foi modelada através de um circuito elétrico equivalente tipo (RC) em paralelo. Todos os diagramas investigados exibem um comportamento quase ideal do tipo Debye e portanto apenas um processo de relaxação aparente.

Cálculo da permissividade excedente da mistura de fluidos

A Figura 2a mostra a evolução dos parâmetros permissividade estática (ϵ_s) e infinita (ϵ_∞) para misturas dos fluidos butoxietanol e etanol, em função da fração volumétrica do butoxietanol, X_B .

A Figura 2b mostra a evolução do parâmetro excesso de permissividade (ϵ^E) em função da fração volumétrica de butoxietanol.

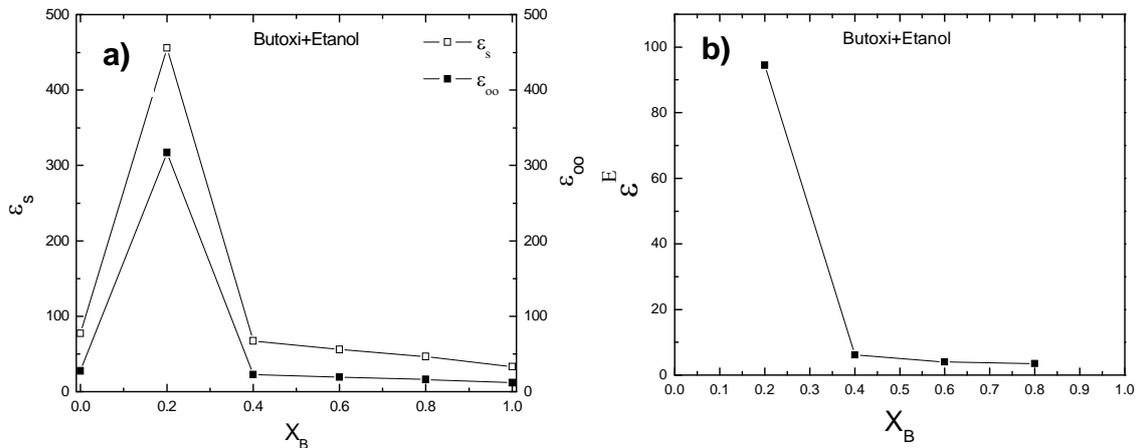


Figura 2. a) Evolução dos parâmetros ϵ_s e ϵ_{∞} em função da fração molar do butoxietanol, X_B , para mistura de fluidos **b)** ϵ^E em função da fração molar do butoxietanol X_B , para misturas de fluidos.

A evolução dos parâmetros permissividade excedente podem ser interpretados, do ponto de vista da interação de dipolos, entre moléculas polares distintas. A inspeção da eq. 3 mostra que a magnitude dos parâmetros permissividade estática (ϵ_s) e permissividade infinita (ϵ_{∞}), determina o tipo e magnitude da interação. O tipo de interação pode ser analisado se a resposta da eq. 3 é positiva, negativa ou nula. Quando $\epsilon^E = 0$ não há interação entre os solventes. Se $\epsilon^E < 0$, os solventes e sua interação atuam levando à redução total dos dipolos. O valor negativo do excesso da permissividade indica que existe interação entre os líquidos. Se $\epsilon^E > 0$, os dois solventes interagem de modo que o momento de dipolo efetivo aumente e que haja a formação de multímeros e dímeros.

Ainda, para valores de se $\epsilon^E > 0$, a interação é tal que permite a formação de multímeros e dímeros, o que pode influenciar no comportamento de nanofluidos e suspensões. Neste sentido, a estabilidade da suspensão e fração de sólidos em suspensão podem ser alterados.

Cálculo da permissividade excedente em nanofluidos

A Figura 3 mostra a evolução dos parâmetros permissividade estática (ϵ_s), infinita (ϵ_∞) e permissividade excedente (ϵ^E) para as misturas dos líquidos butoxietanol e etanol com a adição de 1% em peso de nanopartículas de KSN.

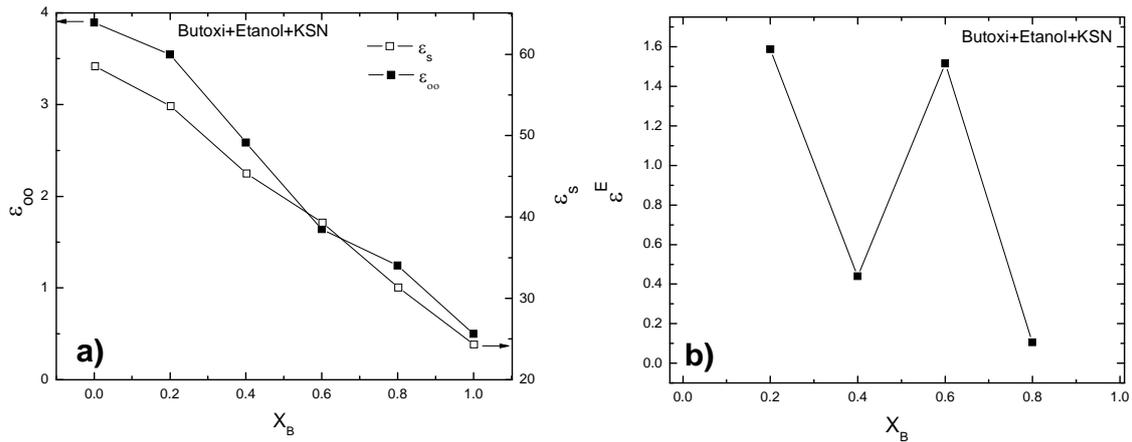


Figura 3. a) Evolução dos parâmetros ϵ_s e ϵ_∞ em função da fração volumétrica do butoxietanol, X_B , contendo 1% em peso de nanopartículas de KSN **b)** Evolução do parâmetro ϵ^E em função da fração volumétrica do butoxietanol X_B , 1% em peso de nanopartículas de KSN

De acordo com a Fig 3, com a adição das nanopartículas de KSN na mistura de líquidos houve uma alteração nos parâmetros permissividade excedente (ϵ^E), permissividade estática (ϵ_s) e permissividade infinita (ϵ_∞). Neste sentido, de acordo com a evolução da magnitude dos valores obtidos nas curvas pode-se observar que há uma mudança na intensidade com que ocorrem as interações entre os componentes da mistura polar butoxietanol com a adição das nanopartículas de KSN, evidenciando a influência da adição das nanopartículas nas propriedades dielétricas da mistura polar.

De acordo com a Fig. 3b, a mistura entre butoxietanol e etanol exibe a formação de domínios cooperativos, $\epsilon^E > 0$, com diversas intensidades para diversas frações volumétricas de butoxietanol. Entretanto, a magnitude da permissividade excedente (positiva) é muito menor que aquela das mistura de fluidos. A adição de nanopartículas de KSN diminui de forma drástica a magnitude da permissividade excedente em todas as frações de butoxietanol (X_B). Pode-se supor, que uma menor magnitude de $\epsilon^E > 0$

significa a desestabilização de estruturas mais complexas na mistura. A proximidade dos valores de ϵ^E ao valor 0 sugere que a organização dos fluido é quase inexistente.

CONCLUSÕES

O parâmetro ϵ^E , permissividade excedente, mostra-se adequado para investigação da existência de domínios cooperativos na mistura butoxietanol-etanol. Em específico, ao redor da fração X_B ao redor de 0,2. A magnitude do parâmetro ϵ^E , permissividade excedente, é modificada com a adição de nanopartículas de KSN, mostrando que a interação dos líquidos com a superfície das nanopartículas polares atua desestabilizando a organização da mistura.

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 pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) – O. G. D`yachenko, S. Ya. Istomin, M. M. Fedotov, E. V. Antipov. *Mater. Res. Bull.* v.32, p.409, (1997).
- (2) – T. Karaki, K. Miyashita, M. Nakatsuji, M. Adachi. *Jpn. J. Appl. Phy.* v.37, p.5277, (1998).
- (3) – C. A. Paz Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott. *Nature*, v.371, p.627, (1995).
- (4) – J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson. *Applied Physics Letters*, v. 78, p. 718-720, (2001).
- (5) – J. R. Soprana, F. G. Melchades, A. O. Boshi. *Cerâmica industrial*, v.12, n.4, p.22-27, (2007).
- (6) – R. J. Sengwa, K. Kaur, CHAUDHARY, R. *Polymer International*. v.49, p.599-608, (2000).

- (7) – Y. Hiejima, M. Yao. *Journal Of Chemical Physics*, v. 119, n. 15, p. 7931- 7942, (2003).
- (8) – V. Petrovsky, A. Manohar, F. Dogan. *J. Applied Physics*. v.100, 014102, (2006).
- (9) – F. S. Bellucci, L. O. Salmazo, M. A. L. NOBRE. *In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, SC, 12p, (2008).
- (10) – Y. Hayashi, A. Puzenko, I. Balin, Y. E. Ryabov, Y. Feldman. *J. Phys. Chem. B*, v.109, p.9174-9177, (2005).
- (11) – V. Petrovsky, A. Manohar, F. Dogan. *J. Applied Physics*, v.100, 014102, (2006).
- (12) – M. A. L. Nobre, S. Lanfredi. *Materials Letters*, v.47, p.362-366, (2001).
- (13) - BOUKAMP, B.A., Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual, v. 3, p. 97, University of Twente—Holand, 1989.
- (14) Chaudhari, A; Chaudhari, H. C.; Mehrotra, S. C., *Bull. Korean Chem. Soc*, v. 25, n. 9, p. 1403, 2004.

Effects Of The Addition Of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Nanoparticles On The Excess Properties Of Nanofluids Prepared By The Mixture Of Polar Fluids

ABSTRACT

Excess permittivity parameters of mixture of nanofluids containing nanoparticles $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ suspended in various liquids based on mixtures with different proportions of butoxyethanol and ethanol was investigated. Electrical characterization of the suspensions was performed by impedance spectroscopy in the range of frequencies from 5 Hz to 3 MHz. The sample holder used has a cylindrical geometry coaxial type capacitor. The electrical and dielectric behavior of each nanofluid as a function of volume fraction of liquid in the blend was investigated. Values of static permittivity, infinite permittivity and excess permittivity of nanofluids are discussed.

Key-Words: $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, Nanoparticles, Suspension and Impedance Spectroscopy.