

Análise da Evolução Anômala da Viscosidade em Suspensões de Óxido de Zinco em Função da Composição de Misturas Etanol e Acetona

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

RESUMO

Suspensões cerâmicas tem sido tema crescente de estudos devido a suas aplicações diferenciadas quando comparadas a líquidos puros. O presente trabalho tem como objetivo realizar medidas de viscosidade de uma suspensão de óxido de zinco (30% em peso) em diversas concentrações da mistura etanol e acetona. Ensaio reológicos voltados para medidas de viscosidade foram realizados. A viscosidade é função da razão álcool/acetona. O comportamento anômalo da evolução da viscosidade das suspensões é discutido em função do comportamento da permissividade em excesso da mistura do fluido (etanol e acetona).

Palavras-chave: ZnO, suspensão cerâmica, viscosidade, permissividade dielétrica, propriedades de excesso.

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 piezelétricas, 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 tem como objetivo investigar as propriedades reológicas de suspensões de óxido de zinco (30% em peso) em diversas concentrações da mistura etanol e acetona correlacionando com as propriedades elétricas das suspensões e com propriedades de excesso das misturas polares.

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 (com tamanho de cristalito de 43, 5 nm) 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

Preparação da suspensão

Para a caracterização dielétrica, a suspensão de partículas foi preparada utilizando 1% em peso de ZnO, suspenso em diferentes concentrações da mistura de etanol e acetona (0, 20, 25,40, 50, 60,75, 80 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 dielétrica das suspensões foram realizadas em um intervalo máximo de 10 min, evitando um eventual processo de sedimentação.

Para a caracterização reológica foi preparado suspensões com 30% em peso de partículas de ZnO, suspensas em diferentes concentrações da mistura etanol e acetona (30 a 100%), com 70% em peso.

Periférico de caracterização elétrica

A célula de caracterização dielétrica para líquidos e suspensões possui geometria cilíndrica e forma um capacitor do 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 Λ 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 Λ é igual a 0,3235 m.

Caracterização elétrica

A caracterização dielétrica 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.

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, 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):

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

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 φ .

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 a Equação (B).

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

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

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 (C).

$$\frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) = \varepsilon''(\omega_{\text{máx}}) \quad (\text{C})$$

$\omega_{\text{máx}}$ representa a frequência angular em que a curva da componente imaginária da impedância exibe um valor máximo ou ponto de máximo. A Figura 1 mostra a componente real e imaginária idealizada da permissividade dielétrica de Debye em função da frequência angular normalizada.

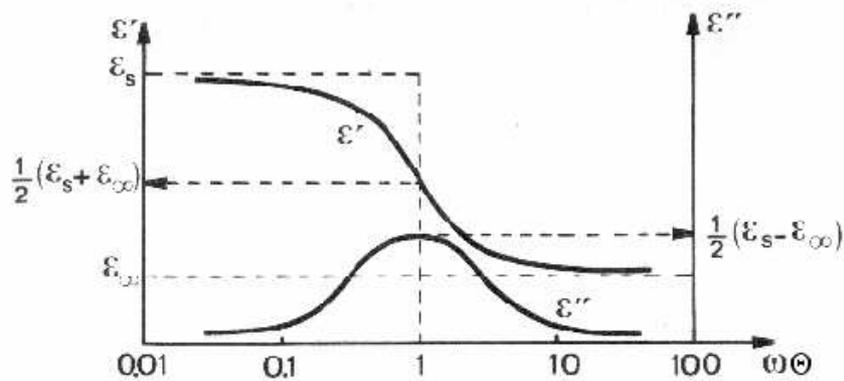


Figura 1. Diagrama de dispersão dielétrica em função do log da frequência angular.

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 a mistura de líquidos polares. Estas propriedades são relevantes para detecção do domínio cooperativo na mistura como

a formação de dímeros e multímeros atribuídos à interação intermolecular específica. O parâmetro excesso de permissividade é definido pela equação:

$$\varepsilon^E = (\varepsilon_s - \varepsilon_{00})_m - [(\varepsilon_s - \varepsilon_{00})_A X_A + (\varepsilon_s - \varepsilon_{00})_B X_B] \quad (D)$$

onde X é a fração molar, e m representa a mistura dos solventes A e B⁽¹²⁾.

Caracterização Reológica

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 frequência de 20 a 150 rpm com passo de 2,5 rpm e tempo de estabilização de 15 segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Permissividade em Excesso

A Figura 2 mostra o gráfico do parâmetro permissividade em excesso para as diferentes misturas entre os líquidos polares etanol e acetona em função da fração molar unitária de etanol.

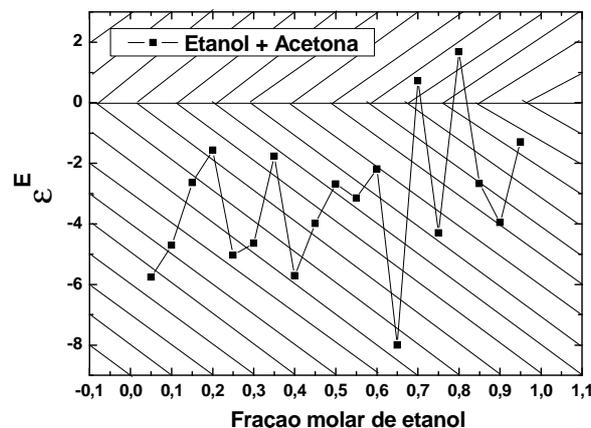


Figura 2. Evolução da permissividade em excesso das misturas dos líquidos polares etanol e acetona em função da fração molar de etanol.

De acordo com a Fig. 2 nota-se que o parâmetro excesso de permissividade permite acessar informações sobre as interações entre os líquidos polares em uma mistura, sendo um parâmetro positivo quando há um efeito cooperativo entre os líquidos, negativo quando o efeito é não cooperativo entre os líquidos e zero quando não há interação entre os líquidos. Neste estudo, o valor de excesso de permissividade é positivo somente para as frações molares de etanol iguais a 0,7 e 0,8.

Ensaio de espectroscopia de impedância

A Figura 3 a) mostra os diagramas de impedância das suspensões contendo 1% em peso de partículas de ZnO suspensas em diferentes concentrações de etanol e acetona obtidos a 25°C e normalizado pelo fator geométrico onde os pontos do diagrama representam os dados experimentais, enquanto que a linha contínua representa o ajuste teórico para os pontos. Observa-se um excelente ajuste entre os dados experimentais e o ajuste teórico. A Figura 3 b) mostra a evolução dos parâmetros elétricos resistência (R) e capacitância (C) das suspensões em função da fração molar de etanol (%) na suspensão.

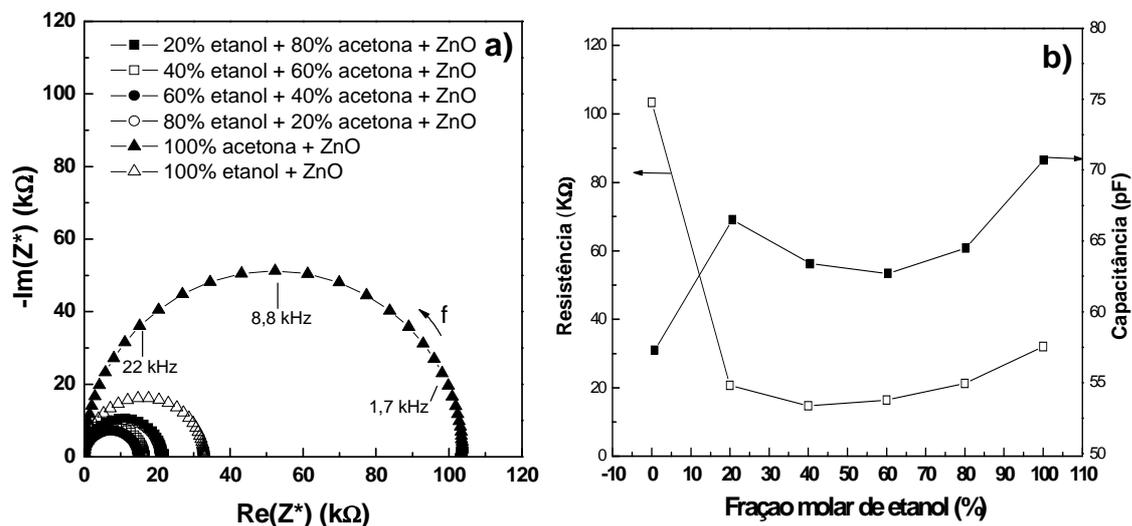


Figura 3. a) Diagrama de impedância das partículas de ZnO suspensas em diferentes concentrações de etanol e acetona e b) resistência e capacitância em função da fração molar de etanol.

De acordo com a Fig. 3 a) na região de frequência entre 5 Hz e 3 MHz, identifica-se apenas uma contribuição aparente que exhibe a forma de semicírculo oriundo das propriedades de relaxação da suspensão. A análise das curvas mostra

que os semicírculos não apresentam rebaixamento em relação ao eixo das abscissas, comportamento tipo Debye. Tal contribuição foi ajustada através de um circuito elétrico equivalente (CEE) tipo RC em paralelo. A Figura 4 b) mostra a evolução da resistência (R) e da capacitância (C) em função da fração molar de etanol, pode-se observar que a resistência diminui com o aumento da fração molar de etanol até aproximadamente $X_{\text{etanol}} = 60\%$.

Análise Reológica

A viscosidade de um fluido é definida como uma propriedade reológica que caracteriza sua resistência ao escoamento e é uma importante informação para diversos processos da indústria química. Foram selecionadas concentrações da mistura de etanol com acetona variando de 100 a 30% em volume com uma concentração de 30% em peso de partículas.

A Figura 4 mostra os gráficos obtidos para a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a suspensão com diferentes concentrações de etanol e acetona com 30% em peso de partículas.

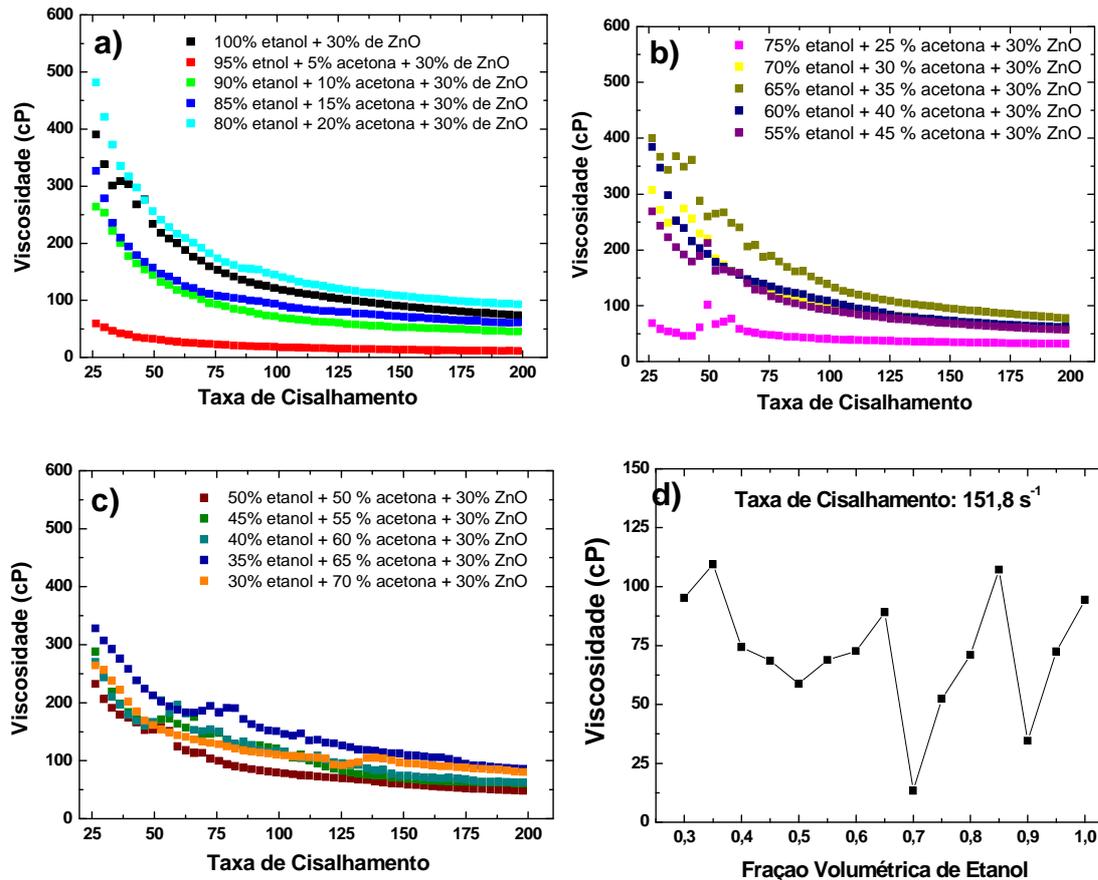


Figura 4. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a suspensão de ZnO em diferentes concentrações do fluido em a) variação da concentração de etanol e acetona na proporção de 100 a 80%, em b) de 75 a 55% e c) de 50 a 30% em volume de etanol, em d) em função da fração volumétrica de etanol.

Pode-se observar que com a adição das nanopartículas (Fig. 4b), ocorre uma anomalia próximo a esses pontos, sugerindo que pode estar havendo uma organização das moléculas do fluido com a adição de nanopartícula de ZnO, indicando que os dois fluidos polares interagem de modo que o momento de dipolo efetivo aumente. De acordo com a Fig. 4b, observa-se uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento em todas as concentrações analisadas, sendo que essa diminuição pode estar relacionada a interação entre o fluido polar e as nanopartículas de ZnO.

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.

O parâmetro ε^E , permissividade em excesso, mostra-se adequado para a investigação da existência de domínio cooperativo na mistura. Em específico, um parâmetro de permissividade excedente, $\varepsilon^E > 0$, de grande magnitude é identificado para as misturas de etanol e acetona, na fração de etanol X_E ao redor de 0,7. A viscosidade também mostrou-se adequada para analisar as interações entre o fluido e as nanopartículas, indicando que pode estar havendo uma reorganização das moléculas com a adição das nanopartículas de ZnO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT/UNESP, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo 09/00523-8) 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. Anomalously 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) PUZENKO, A.; HAYASHI, Y.; RYABOV, Y. E.; BALIN, I.; FELDMAN, Y.; KAATZE, U.; BEHREND, R. Relaxation Dynamics in Glycerol-Water Mixtures: I. Glycerol-Rich Mixtures. **J. Phys. Chem. B**, v.109, p. 6031-6035, 2005.
- (5) 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.
- (6) 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.

(7) 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.

(8) 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.

(9) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. New Evidence of Grain Boundary Phenomenon in $Zn_7Sb_2O_{12}$ Ceramic: an Analysis by Impedance Spectroscopy. **Mat. Lett.**, v.50, n. 5-6, p.322, 2001.

(10) BOUKAMP, B.A., Equivalent circuit—EQUIVCRT Program-Users Manual, v. 3, p. 97, University of Twente—Holand, 1989.

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

(12) CHAUDHARI, A.; CHAUDHARI H. C.; MEHROTRA, S. C. Microwave Dielectric Characterization of Binary Mixtures of 3-Nitrotoluene with Dimethylacetamide, Dimethylformamide and Dimethylsulphoxide. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 25, n. 9, p. 1403-1407, 2004.

Analysis of the Evolution of the Viscosity Anomaly in Suspensions of Zinc Oxide Function of Composition in Mixtures of Ethanol and Acetone

Abstract

Ceramic suspensions has been a growing body of research due to their unique applications when compared to pure liquids. The present work has as objective measures of viscosity of a suspension of zinc oxide (30 wt%) mixture at various concentrations of ethanol and acetone. Rheological tests on measures for the viscosity were performed. The viscosity is a function of alcohol / acetone. The anomalous behavior of the evolution of the viscosity of the suspensions is discussed in relation to the behavior of the permittivity of the mixture of excess fluid (ethanol and acetone).

Keywords: ZnO ceramic suspension, viscosity, dielectric permittivity, excess properties.