COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DE NANOFLUIDOS DE ÓXIDO DE ZINCO EM ETANOL

I. A. O. Brito; 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

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização dielétrica da suspensão cerâmica de óxido de zinco em etanol, com concentração entre 1 e 10% em peso. As propriedades dielétricas das suspensões foram investigadas por espectroscopia de impedância, no intervalo de freqüências entre 5 Hz e 13 MHz. Uma célula de medida para líquidos do tipo capacitor coaxial foi utilizada. A caracterização estrutural do fluido e das suspensões foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. Os parâmetros resistência e capacitância das suspensões foram obtidos por ajuste teórico dos diagramas de impedância. Um conjunto de 16 parâmetros dielétricos foram calculados. A evolução do parâmetro dielectric strength em função da concentração de partículas é discutida.

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 á 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.

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.

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 concentrações entre 1 e 10% em peso, suspensas em etanol, a partir da técnica de espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias Primas

Os reagentes utilizados foram etanol e óxido de zinco. 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
Etanol	CH ₂ CH ₂ OH	98	Vetec
Óxido de Zinco	ZnO	99	Vetec

A Figura 1 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do etanol e do ZnO, no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

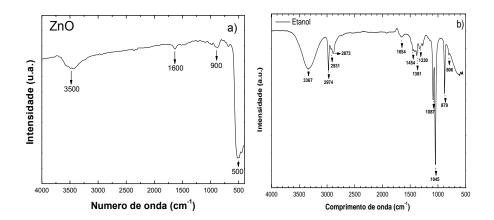


Figura 1. FTIR no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, a) ZnO e b) Etanol.

A Figura 2 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para a suspensão de ZnO em etanol, no mesmo intervalo de número de onda.

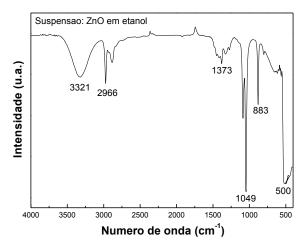


Figura 2. FTIR no intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ para a suspensão de ZnO em etanol.

Pode-se observar nas Figuras 1 e 2 a presença de água adsorvida, em torno de 3500 cm⁻¹, hidroxilas e outras pequenas quantidades de moléculas de espécies orgânicas também adsorvidas na região de 3000 a 3800. As bandas na região de 2830 a 3000 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento de grupos alcanos (C-H). 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, sendo todas estas bandas características das ligações que fazem parte da estrutura orgânica do composto analisado,etanol. Na literatura é encontrado duas absorções características para o ZnO, 437 – 505 cm⁻¹ (8,9)

Preparação da suspensão

A suspensão de partículas foi preparada utilizando uma variação de 1% a 10% em peso de partículas de ZnO suspensas em etanol e a mistura foi homogeneizada em ultra-som durante 2 min. A caracterização elétrica e dielétrica 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 elétrica e 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 $\Lambda=0,3235$ 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⁾.

$$Z^{*}(\omega) = R_{\infty} + \frac{(R_{S} - R_{\infty})}{1 + (j\omega\tau)} = \begin{cases} Z'(\omega) = \frac{R_{L}}{1 + (\omega R_{L}C_{L})^{2}} + \frac{R_{NP}}{1 + (\omega R_{NP}C_{NP})^{2}} \\ -Z''(\omega) = \frac{R_{L}(\omega R_{L}C_{L})}{1 + (\omega R_{L}C_{L})^{2}} + \frac{R_{L}(\omega R_{NP}C_{NP})}{1 + (\omega R_{NP}C_{NP})^{2}} \end{cases}$$
(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).

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \frac{1}{j\omega\Lambda\varepsilon_{0}Z^{*}} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \begin{cases} \varepsilon' = \frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_{0}} \left(\frac{Z''}{(Z'^{2} + Z''^{2})^{\frac{1}{2}}}\right) \\ \varepsilon'' = \frac{1}{\Lambda\omega\varepsilon_{0}} \left(\frac{Z'}{(Z'^{2} + Z''^{2})^{\frac{1}{2}}}\right) \end{cases}$$
(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).

$$\sigma^{*}(\omega) = \frac{1}{\Lambda Z^{*}(\omega)} = \sigma'(\omega) - j\sigma''(\omega) = \begin{cases} \sigma' = \omega \varepsilon_{0} \varepsilon''(\omega) \\ \sigma'' = \omega \varepsilon_{0} \varepsilon'(\omega) \end{cases}$$
(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):

$$\varepsilon * -\varepsilon_{\infty} = \frac{\varepsilon_{S} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)} = \begin{cases} \varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{S} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^{2}} \\ \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_{S} - \varepsilon_{\infty})(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^{2}} \end{cases}$$
(D)

onde ϵ_S e ϵ_∞ representam a permissividade estacionária e a permissividade a freqüência infinita respectivamente.

A permissividade infinita (ε_{∞}) é obtida através da curva da permissividade real a freqüência de 1 MHz e a permissividade estática (ε_{S}) através da equação (E).

$$\frac{1}{2}(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) = \varepsilon''(\omega_{m\acute{a}x}) \tag{E}$$

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra os diagramas de impedância das suspensões contendo partículas de ZnO, 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 freqüência de relaxação (f_0) para as suspensões são listados na Tabela II. Todos os diagramas investigados exibem um comportamento tipo Debye.

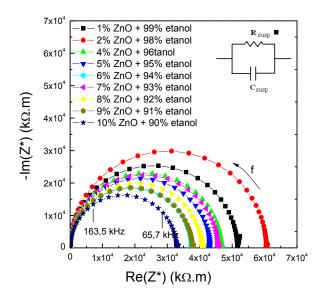


Tabela II. Parâmetros físicos das suspensões.

%	%	С	R	f_0
Etanol	ZnO	(pF)	$(k\Omega)$	(kHz)
99	1	64,3	51,4	48,1
98	2	70,4	60,6	37,3
96	4	69,5	46,4	49,3
95	5	67,8	42,7	54,9
94	6	67,4	37,0	63,8
93	7	66,1	45,2	53,4
92	8	67,6	40,3	58,4
91	9	66,0	37,3	64,6
90	10	70,8	32,8	68,5

Figura 3. Curva teórica e experimental das suspensões de ZnO em etanol obtidos a 25°C

A resposta elétrica foi modelada através de um circuito elétrico equivalente tipo (RC) em paralelo. A Figura 4 mostra a parte real (ϵ ') e imaginaria (ϵ ") da permissividade dielétrica da suspensão em função da freqüência de medida, á temperatura ambiente.

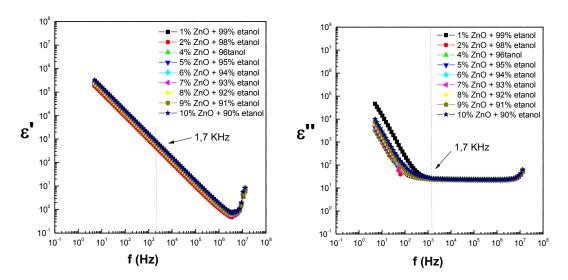


Figura 4. Gráfico da ε' e ε'' da suspensão em função da fregüência de medida.

A Figura 5 mostra a permissividade estática (ε_s) e a permissividade infinita (ε_∞) em função das diferentes concentrações de ZnO. O parâmetro resistência dielétrica (*dielectric strength*) (ε_s - ε_∞) esta listado na Tabela III.

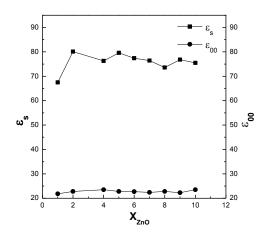


Figura 5. ϵ_s e ϵ_∞ em função da fração molar de ZnO.

Tabela III. Valores de ε_S e ε_∞ para as suspensões de contendo diferentes concentrações de ZnO.

%	%	E _s	€∞	(ε _s - ε _∞)
Etanol	ZnO			
99	1	67,5	21,8	45,7
98	2	80,1	22,8	57,3
96	4	76,3	23,5	52,8
95	5	79,6	22,8	56,8
94	6	77,4	22,7	54,7
93	7	76,4	22,4	54,0
92	8	73,6	22,8	50,8
91	9	76,8	22,3	54,5
90	10	75,5	23,5	52,0

A evolução do *dielectric strength* (ϵ_S - ϵ_∞) é semelhante a evolução da permissividade estática e infinita. Os valores do *dielectric strength* (ϵ_S - ϵ_∞) ficaram compreendidos entre 45 e 60.

CONCLUSÕES

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

AGRADECIMENTOS

CAPES.

REFERÊNCIAS

(1) 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.

- (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 Zn₇Sb₂O₁₂ 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. Simalates study cases. *Mat. Res. Bull*, v.35, p.955-964, 2000.
- (14) DEBYE, P. Polar Molecules. *Chem. Cat. Comp.*, New York, 1929.

DIELECTRIC BEHAVIOR OF NANOFLUIDS OF ZINC OXIDE IN ETHANOL

ABSTRACT

In this work aims to characterize the dielectric ceramic suspension of zinc oxide in ethanol, with concentrations between 1 and 10% by weight. The dielectric properties of the suspensions were investigated by impedance spectroscopy in the range of frequencies between 5 Hz and 13 MHz. A cell of gill-type coaxial capacitor was used. Structural characterization of the fluid and the suspensions were performed by means of vibrational absorption in the infrared region. The resistance and capacitance parameters of the suspensions were obtained by theoretical fitting of impedance diagrams. A set of 16 dielectric parameters were calculated. The evolution of dielectric strength parameter depending on the concentration of particles is discussed.

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