

## **Análise Da Estabilidade De Suspensões De ZnO Baseadas Em Misturas Complexas De Fluidos Polares: Uma Análise A Partir Das Propriedades De Excesso**

Leandra O. Salmazo; Iara A. O. Brito, Felipe S. Bellucci; Aldo E. Job; Marcos 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: lesalmazo@yahoo.com.br

### **RESUMO**

A estabilidade do ZnO em suspensões preparadas com distintos fluidos complexos polares foi investigada. Os fluidos complexos foram preparados através da mistura em diversas frações entre etanol e acetona. A caracterização estrutural dos fluidos complexos foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. A caracterização dielétrica dos fluidos complexos foi realizada por espectroscopia de impedância, no intervalo de frequências entre 5 Hz e 3 MHz. De acordo, com as caracterizações espectroscópicas, as misturas exibem propriedades de excesso, as quais são associadas à organização das moléculas dos fluidos. A estabilidade das suspensões é função da composição etanol/acetona do fluido e grau de interação molecular entre as moléculas do fluido. A estabilidade das suspensões é discutida em função das propriedades de excesso.

**Palavras-chave:** ZnO, Mistura de líquidos, Suspensões, Propriedades Dielétricas.

## 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 <sup>(1)</sup>. 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 <sup>(2,3)</sup>.

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 <sup>(4)</sup>. 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 <sup>(5)</sup>, cerâmicas semicondutoras <sup>(6)</sup>, cerâmicas ferroelétricas e antiferroelétricas <sup>(7)</sup>.

Este trabalho tem como objetivo investigar a estabilidade do ZnO em suspensões preparadas com distintos fluidos complexos polares através das técnicas de espectroscopia de impedância e espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

## 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 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	H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>3</sub>	99,5	Vetec
Etanol	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	99,8	Vetec
Óxido de Zinco	ZnO	99,0	Vetec

### Preparação da suspensão

A suspensão de partículas foi preparada utilizando 1% em peso de ZnO, com tamanho da ordem de micron ( $\mu$ ), suspenso em diferentes concentrações da mistura de etanol e acetona (0 a 100% com variação de 5%) 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 elétrica das suspensões foram realizadas em um intervalo máximo de 5 min, evitando um eventual processo de sedimentação.

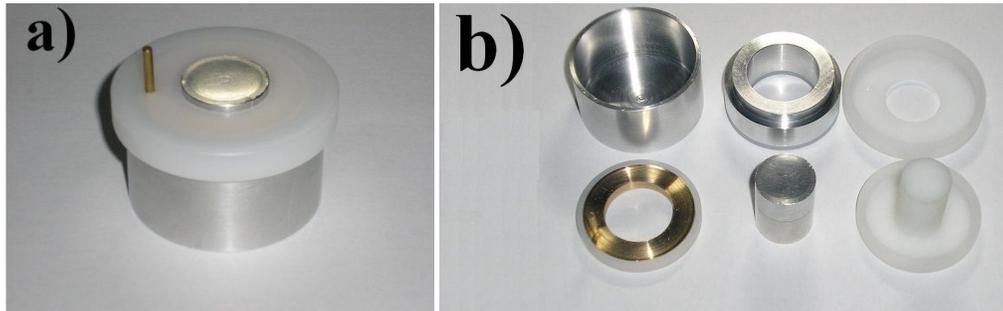
### Caracterização estrutural

As ligações químicas do fluido e suspensões foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As medidas foram realizadas na região de 1000–400  $\text{cm}^{-1}$ , usando um espectrômetro de infravermelho da marca Digilab modelo Excalibur, série FTS 3100 HE.

### Periférico de caracterização elétrica

A célula de caracterização dielétrica para líquidos e suspensões possui geometria cilíndrica e forma um capacitor do tipo coaxial <sup>(8)</sup>. A célula é constituída de 6 peças cilíndricas de inox e nylon. O eletrodo externo no formato de um copo, o anel interno, o eletrodo interno e o anel de guarda, responsável pelo aterramento são feitos em inox. 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.

A Figura 1 mostra (a) a célula de caracterização dielétrica fechada e (b) suas partes internas.



**Figura 1.** Fotografia **a)** célula de medida de permissividade dielétrica. A fotografia mostra o eletrodo interno (parte metálica no centro do sistema), o eletrodo externo (parte metálica maior que é a base do sistema) e o pino do anel de guarda próximo ao eletrodo interno. **b)** suas peças constituintes.

O parâmetro fator geométrico  $\Lambda$  que caracteriza a célula de medidas elétricas e dielétricas para nanofluidos é determinado pela equação (A):

$$\Lambda = \frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{R_E}{R_i}\right)} \quad (\text{A})$$

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  $\Lambda = 0,3329$  m.

### Caracterização elétrica

A caracterização elétrica do fluído (etanol e acetona) foi realizada por espectroscopia de impedância <sup>(9)</sup> em um impedancímetro Novocontrol model  $\alpha$ -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.

A permissividade infinita ( $\epsilon_\infty$ ) é obtida através da curva da permissividade real em frequência elevada como a de 1 MHz e a permissividade estática ( $\epsilon_S$ ) através da equação (B).

$$\frac{1}{2}(\epsilon_S - \epsilon_\infty) = \epsilon''(\omega_{\max}) \quad (\text{B})$$

$\omega_{\max}$  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 a mistura de líquidos polar-polar. 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:

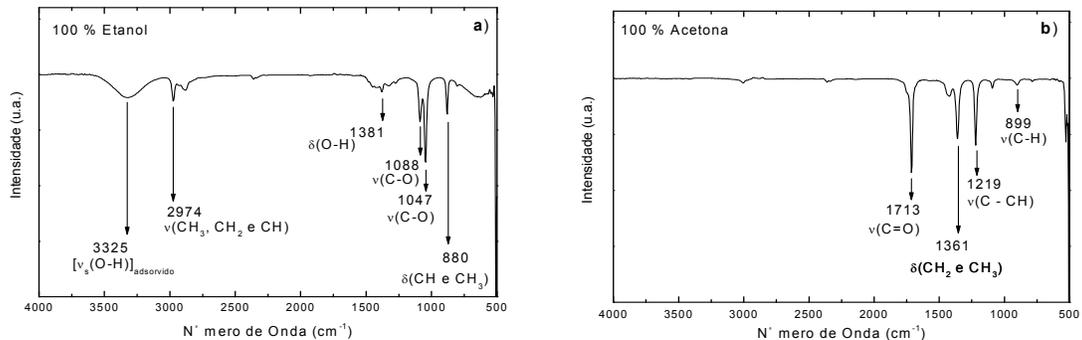
$$\epsilon^E = (\epsilon_S - \epsilon_{00})_m - [(\epsilon_S - \epsilon_{00})_A X_A + (\epsilon_S - \epsilon_{00})_B X_B] \quad (\text{C})$$

onde  $X$  é a fração molar, e  $m$  representa a mistura dos solventes A e B <sup>(10)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

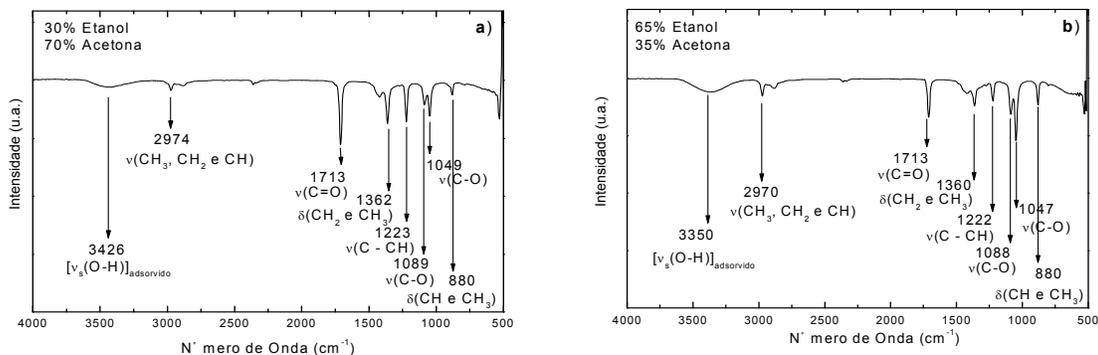
### Análise do Fluido (Etanol + Acetona)

A Figura 2 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho do fluido (etanol e acetona), no intervalo de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



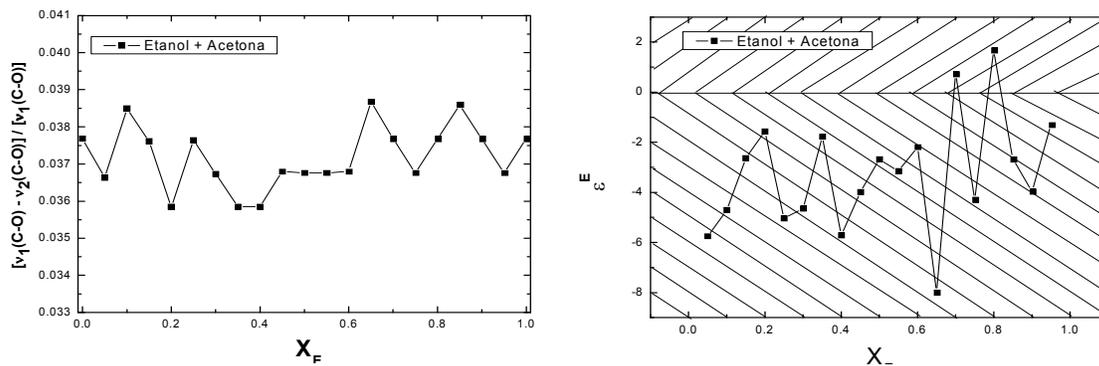
**Figura 2.** Gráficos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos líquidos polares de característica P. A. (a) etanol e (b) acetona.

É possível observar as frequências de vibração específicas dos líquidos polares P.A. acetona e etanol. Com a análise da evolução das bandas de absorção característica de cada fluido em função da fração volumétrica dos líquidos na mistura notou-se deslocamentos significativos. Como exemplo a Fig 3 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho para as misturas de 30% e 65% de etanol, respectivamente.



**Figura 3.** Gráficos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da mistura contendo **(a)** 30% de etanol e 70% de acetona e **(b)** 65% etanol e 25% acetona.

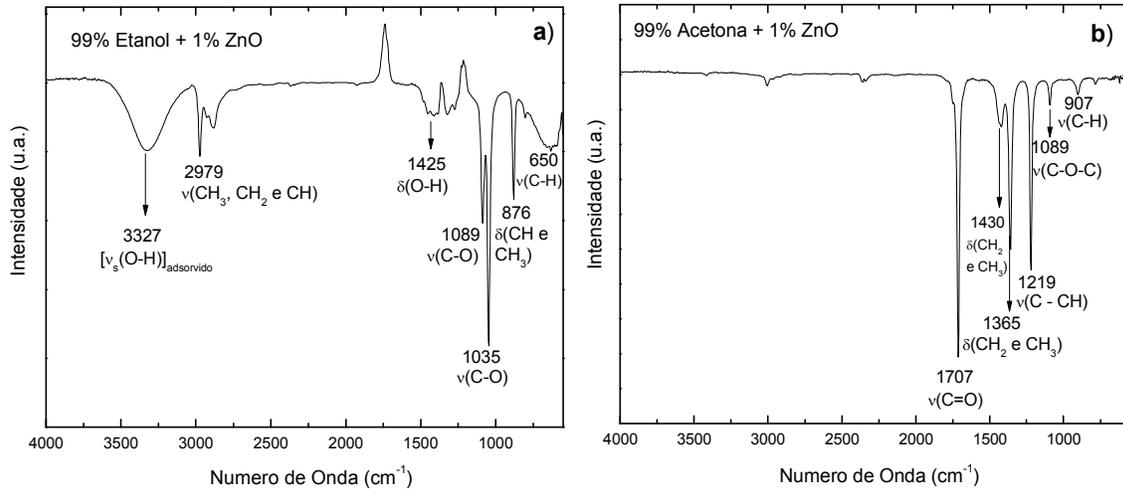
Para a análise de deslocamento considerou-se o intervalo entre 1175 e 957 cm<sup>-1</sup>, contendo a banda de absorção característica do fluido etanol, estiramento C-O. Com a equação normalizada  $[n_1(\text{C-O}) - n_2(\text{C-O})] / [n_1(\text{C-O})]$  e em função da fração volumétrica de etanol observou-se na Fig. 5a múltiplas variações, fator também observado no parâmetro de permissividade em excesso ( $\epsilon^E$ ), Fig. 4b, obtida por espectroscopia de impedância. Os fenômenos vinculados ao deslocamento da posição da banda no espectro decorre, em geral, de interações intermoleculares, as quais atuam na geometria das moléculas, alterando comprimento de ligação e/ou constante de força da ligação.



**Figura 4.** Gráficos: **(a)** variação dos picos característicos do estiramento C-O do fluido etanol e **(b)** medida de permissividade excedente (impedância), ambos em função da fração volumétrica de etanol.

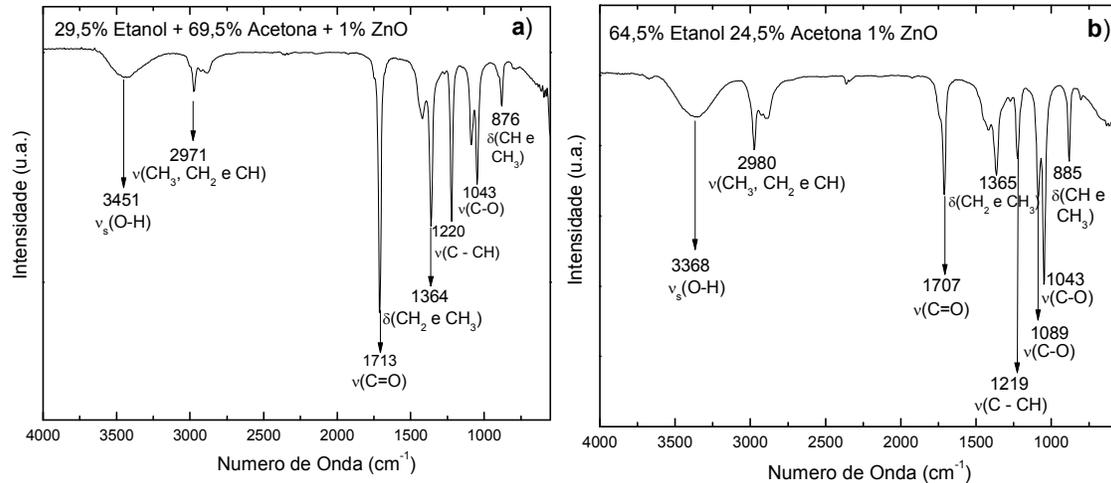
### Análise da Suspensão (Etanol + Acetona + ZnO)

A Figura 5 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho da suspensão contendo etanol e acetona (fluido) e ZnO, no intervalo de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Com a adição das partículas de ZnO é possível observar um deslocamento das bandas características ao fluido (Fig. 2).



**Figura 5.** Gráficos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da suspensão **(a)** 99% em peso de etanol e 1% em peso de ZnO e **(b)** 99% em peso de acetona e 1% em peso de ZnO.

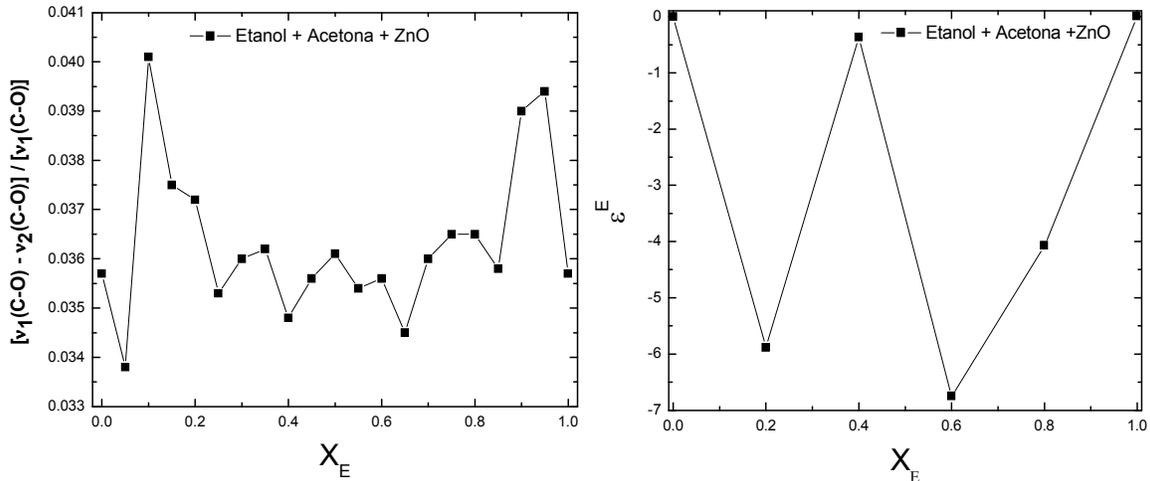
A Figura 6 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho das suspensões contendo diferentes concentrações do fluido (etanol + acetona) e 1% em peso de ZnO.



**Figura 6.** Gráficos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da suspensão contendo 1% em peso de ZnO em **(a)** 29,5% em peso de etanol e 69,5% em peso de acetona e **(b)** 64,5% em peso de etanol e 24,5% em peso de acetona.

Com a adição das partículas de ZnO ao fluido polar (etanol+acetona) verifica-se um deslocamento das bandas quando comparadas ao fluido puro (Fig. 3) e também uma modificação das intensidades dessas bandas, evidenciando uma mudança na interação dos líquidos polares, alterando o comprimento de ligação dos líquidos.

Para a análise de deslocamento de bandas da suspensão também foi considerada o intervalo entre  $1175$  e  $957\text{ cm}^{-1}$ , como realizado para o fluido em função da fração volumétrica de etanol. Para as diferentes concentrações de etanol ocorrem alterações nos deslocamentos das bandas, o que também é evidenciado no parâmetro permissividade em excesso ( $\epsilon^E$ ), obtida por espectroscopia de impedância, Fig. 7b. Os fenômenos vinculados ao deslocamento da posição da banda são mais acentuados quando há a adição das partículas, quando comparadas ao fluido puro, mostrando que há uma modificação da interação dos líquidos na presença das partículas de ZnO, mesmo sendo em quantidades pequenas.



**Figura 7.** Gráficos: **(a)** variação dos picos característicos do estiramento C-O da suspensão **(b)** medida de permissividade excedente (impedância), ambos em função da fração volumétrica de etanol.

## CONCLUSÃO

A análise da evolução das bandas de absorção característica do etanol, estiramento  $\nu$  C—O, em função da fração volumétrica indica intensas interações intermoleculares, fenômeno semelhante ao detectado pela técnica de espectroscopia de impedância.

O comportamento espectroscópico não é aquele esperado para uma simples regra de mistura devido à interação entre as moléculas dos dois líquidos.

Com a adição das partículas de ZnO ocorre um aumento no deslocamento das bandas do fluido, evidenciando uma mudança na interação dos líquidos polares (etanol e acetona).

## AGRADECIMENTOS

FAPESP pelo apoio 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. Anomalous 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) 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) 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.
- (6) 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.
- (7) NOBRE, M.A.L.; LANFREDI, S. A.c. Conductivity and Conduction Mechanism of  $\text{NaNbO}_3$  Semiconductor Antiferroelectric Ceramic: a Relaxational Approach at High Temperature. **App. Phys. Lett**, v.83, n.13, p. 3102-3104, 2003.

(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) Chaudhari, A; Chaudhari, H. C.; Mehrotra, S. C., *Bull. Korean Chem. Soc*, v. 25, n. 9, p. 1403, 2004.

### **Analysis Of Stability Of Suspensions Of Zno-Based Complex Mixtures Of Polar Fluids: From An Analysis Of Properties Of Excess**

#### **ABSTRACT**

The stability of ZnO in suspensions prepared with different complex polar fluids was investigated. The complex fluids were prepared by mixing in different fractions of ethanol and acetone. Structural characterization of complex fluids was performed by means of vibrational absorption in the infrared region. The dielectric characterization of complex fluids was performed by impedance spectroscopy in the range of frequencies between 5 Hz and 3 MHz In accordance with the spectroscopic characterizations, the mixtures exhibit properties of excess, which are associated with the organization of the molecules of the fluids. The stability of suspensions is a function of composition of ethanol / acetone fluid and of degree of molecular interaction between the fluid molecules. The stability of suspensions is discussed based on the properties of excess.

**Keywords:** ZnO, mixture of liquids, suspensions, dielectric properties.