

Estudo da Influência do Tempo de Envelhecimento sobre a Morfologia de Partículas Ultrafinas de Itria Obtidas por Precipitação Homogênea

Ana Paula M. Tavares

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UERJ

Plínio Eduardo Praes

Orientador, Eng^o. de Materiais, M. Sc.

RESUMO

Neste estudo, pós cerâmicos ultrafinos de itria foram preparados por precipitação homogênea em meio aquoso, pela reação com produtos da hidrólise da uréia. Foi investigada a influência do tempo de envelhecimento sobre as características físicas do precipitado. O precursor obtido é constituído de partículas esféricas, com tamanho médio de 300 nm e estreita distribuição de tamanho.

1. INTRODUÇÃO

De maneira geral, um pó cerâmico é definido pela sua composição química, pelas suas características físicas (fases presentes, tamanho e distribuição de tamanho de partícula, área superficial) e pelas suas propriedades de aplicação. O objetivo da preparação de pós constituídos de partículas ultrafinas, morfologicamente homogêneas e de estreita distribuição de tamanho é, basicamente, reduzir a temperatura de sinterização, permitindo, dessa forma, a obtenção de cerâmicas densas, livres de poros e com microestruturas uniformes. Os óxidos de terras-raras e suas soluções sólidas têm sido bastante estudados ultimamente, por atenderem a algumas condições onde, geralmente, os materiais tradicionais apresentam falhas. Entre esses óxidos, o de ítrio (Y_2O_3), que possui ponto de fusão bastante elevado ($2410^\circ C$), tem grande potencial de aplicação em sistemas de alta temperatura, por ser um material refratário e não sofrer mudança de fase entre $25^\circ C$ e a temperatura de fusão, além de apresentar resistência química em meio básico.

A precipitação química com produtos da decomposição térmica da uréia tem sido usada como técnica de síntese de pós ultrafinos com alto controle da morfologia e pureza.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar pós ultrafinos de itria, avaliando-se a influência do tempo de envelhecimento na morfologia das partículas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Uma solução de nitrato de ítrio 0,4 M foi preparada pela dissolução de 45,2 g de itria em ácido nítrico e diluída para 800 mL. Em seguida, 50 mL da solução 0,4 M foram adicionados, juntamente com 13,0 g de uréia, e o volume da solução completado para 800 ml, com concentrações finais de ítrio e uréia de 0,025 e 0,27 M, respectivamente. A solução foi então aquecida até a temperatura de ebulição, sob agitação constante, e, após adquirir um aspecto turvo, permaneceu por 1 h nessas condições, na temperatura de ebulição ($90^\circ C$), para efeito de envelhecimento. Em seguida, a solução foi centrifugada e o precipitado lavado com etanol e seco em estufa, a $110^\circ C$, por 16 h. A avaliação do efeito do tempo de envelhecimento foi feita variando-se o tempo de permanência da suspensão na temperatura de ebulição por 30, 60, 90, 120 e 240 min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As percentagens de precipitados produzidos em cada teste em função do valor do tempo de envelhecimento (TE) são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Efeito de TE sobre a percentagem de precipitado obtido

TE (min)	% Produzida
30	37,5
60	80,3
90	90,4
120	88,1
240	82,0

A quantidade de precipitado obtido aumentou até um valor de TE igual a 90 min. Com TE acima desse valor, observou-se, inicialmente, que a quantidade de precipitado começou a diminuir, embora não substancialmente, até TE de 120 min, e com maior intensidade à medida que TE atingiu o valor de 240 min. Isso parece indicar, em princípio, que o valor ideal de TE está próximo de 90 min.

4.1 Decomposição Térmica do Pó

Pode-se observar pela curva TG, Figura 1, uma contínua perda de peso do precursor de itria desde a temperatura ambiente, 25°C, até aproximadamente 650°C. Na curva DTA observa-se três picos endotérmicos em 100, 200 e 650°C. O primeiro pico, em 100°C, corresponde, provavelmente, à evaporação da água do precipitado. O segundo, em 200°C, corresponde à decomposição do hidroxicarbonato a oxicarbonato, e o último, em 650°C, à decomposição de oxicarbonato a óxido. Não se verifica mudança significativa acima dessa temperatura, indicando que a partir desse valor a decomposição é completa, sendo, portanto, essa temperatura suficiente para a calcinação. Outros estudos (Sordelet, Akinc, 1988), baseados em procedimentos experimentais similares, sugerem que a decomposição térmica do precipitado pode ser resumida nas duas seguintes reações:

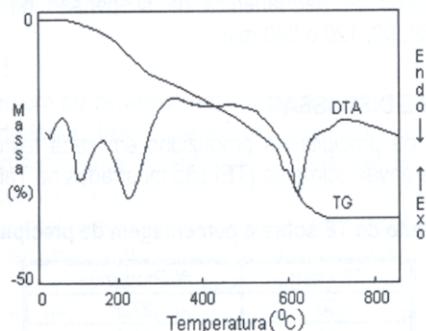


Figura 1 - Curvas TG-DTA do precipitado

Com o objetivo de verificar a validade das reações propostas acima, calcinou-se uma amostra de 1,0 g do precipitado à temperatura de 500°C, durante 2 h, seguido de análise química para determinação do teor de C, para efeito de comparação com o valor teórico obtido do composto $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que é de 4,45%. O valor determinado da concentração foi de 4,73%, que é bastante próximo do valor teórico, o que parece confirmar a validade da reação e o mecanismo de decomposição proposto. Os espectros de raios X do precipitado, antes e após a calcinação a 500 e 900°C, estão

representados na Figura 2. O precipitado obtido antes da calcinação é de natureza amorfa. Somente a 900°C é possível identificar o espectro como sendo Y_2O_3 , composto proposto no mecanismo das reações anteriores e obtido em temperaturas superiores a 650°C.

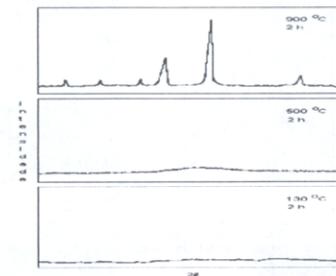


Figura 2 - Difratoograma do precipitado

4.2 Distribuição de Tamanho de Partícula

Após a precipitação, o tamanho das partículas de hidroxicarbonato variaram de 0,2 a 6,0 μm , de acordo com a curva de distribuição de tamanho da Figura 3. Explica-se a inclusão das curvas com TE 60 e 240 apenas porque, de maneira geral, as curvas de distribuição dos outros precipitados foram bastante similares, as de 30 e 90 semelhantes à de 60, e a de 120 à de 240.

A larga distribuição de tamanho observada nas curvas indica a presença de aglomerados, uma vez que o tamanho médio de partícula foi de 300 nm, como será visto em outro item. Os precursores obtidos com TE 30 e 240 apresentam, respectivamente, 50 e 19% de partículas inferiores a 1,0 μm .

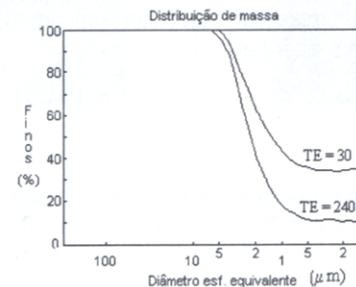


Figura 3 - Distribuição de tamanho de partícula

Neste estudo verificou-se uma diminuição acentuada da área superficial com o aumento da temperatura, como mostra a Figura 4.

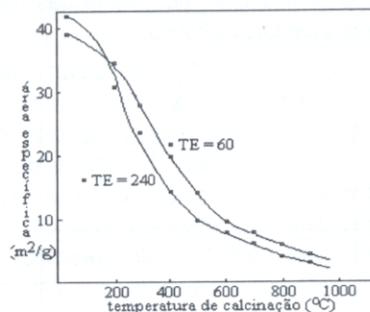
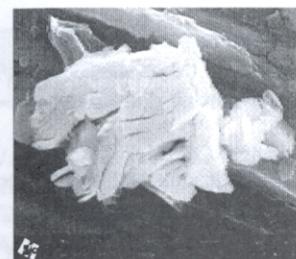


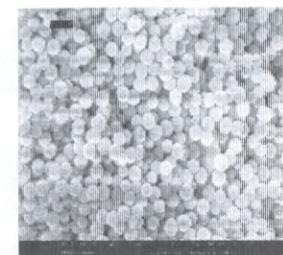
Figura 4 - Variação da área superficial na calcinação

4.3 Morfologia das Partículas

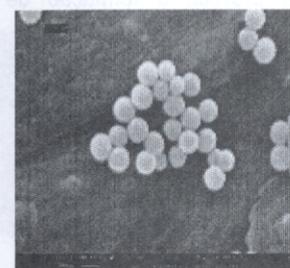
Na Figura 5(a) é mostrada a micrografia de uma amostra da itria antes da precipitação. Como é de se esperar, as partículas do pó não têm forma definida, são muito grandes e, embora a figura não mostre, com uma distribuição de tamanho provavelmente bastante larga. Na Figura 5(b,c,d,e,f) são mostradas as micrografias dos precipitados obtidos após precipitação homogênea. Observa-se que as partículas apresentam geometria esférica e com tamanho médio aproximado de 300 nm. Observa-se, ainda, uma tendência à formação de aglomerados com o aumento de TE. Esse fator pode estar relacionado a uma maior redução de volume da solução durante a etapa de ebulição, promovendo um aumento de concentração de íons Y^{+3} e a intensificação da ação de forças de superfície. Os precipitados TE 30, 60 e 90 (Figura 5, b, c e d) apresentam partículas bem individualizadas, estreita distribuição de tamanho e esféricas.



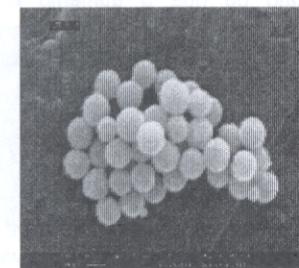
(a)



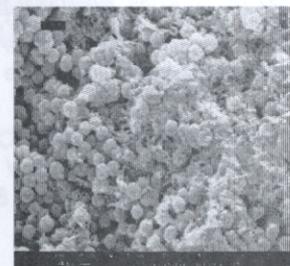
(b)



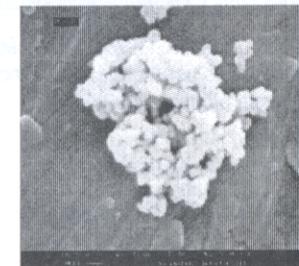
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5 - Micrografias de precipitados preparados com diferentes valores de TE: (a) itria crua (b) 30 min (c) 60 min (d) 90 min (e) 120 min e (f) 240 min

5. CONCLUSÕES

Precipitados com TE 90 apresentaram características morfológicas semelhantes a TE 30 e 60, com a vantagem adicional de terem tido uma maior produtividade, o que, a princípio, permite-nos concluir que 90 min é o tempo ideal de envelhecimento.

O aumento de TE além de 120 min provocou uma maior geração de aglomerados, provavelmente devido à exaustão da uréia no meio reacional.

A temperatura de calcinação exerce forte influência sobre a área superficial específica. Quanto maior a temperatura, menor a área, provavelmente devido ao fato de que o aumento de temperatura provoca a formação de aglomerados.

BIBLIOGRAFIA

- RASMUDSEN, M. D., Akinc, Hunter M., (1995). "Processing of yttria powders derived from hydroxide precursors", *Ceramics International*, vol. 11, nº 2, p. 51-55.
- RHODES, W. H. (1981). "Agglomerate and particle size on sintering yttria-stabilized zirconia", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 64, nº 1.
- SORDELET, D., Akinc, M., (1988). "Preparation of spherical, monosized Y2O3 precursors particles", *J. Colloids and Int. Sci.* vol. 122, nº 1, p. 47-59.
- UMEDA, K., Abrão, A. (1975). "Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras-raras por precipitação homogênea com uréia-água oxigenada", *Instituto de Energia Atômica*, vol. 382.

