

## Processamento coloidal de dissilicato de ítrio

S.C. Santos<sup>1</sup>, W. Acchar<sup>2</sup>, A.C. Silva<sup>3</sup>, C. Yamagata<sup>4</sup>, S.R.H. Mello-Castanho<sup>5</sup>

<sup>1,3,4,5</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Campo Universitário de Lagoa Nova, Rio Grande do Norte, Natal, Brasil.

<sup>a</sup>silascs@ipen.br

Os dissilicatos do tipo  $TR_2Si_2O_7$  (TR= terra rara e Y) apresentam propriedades magnéticas, elétricas e ópticas muito particulares. O dissilicato de ítrio (DsY) possui consideráveis propriedades térmicas e luminescentes, apresentando grande potencial para aplicação em queimadores de gás para iluminação. Neste trabalho os parâmetros de estabilidade do DsY foram determinados a partir das medidas de mobilidade eletroforética e cálculo do potencial zeta das partículas em meio aquoso. O comportamento reológico das suspensões com até 30%vol de DsY foi avaliado pelas curvas de fluxo no modo de taxa de cisalhamento controlado. Os resultados mostraram que as partículas de DsY são mais estáveis em pH 10 e com 2% em massa de dispersante ( $\zeta=|70\text{mV}|$ ). Suspensões preparadas com 30%vol de DsY; pH 10; 2% em massa de dispersante e 0,4% em massa de ligante apresentaram comportamento de fluxo pseudoplástico adequado ao processo de réplica.

Palavras chaves: silicato, terras raras, processamento cerâmico, reologia.

### Introdução

O dissilicato de ítrio ( $Y_2Si_2O_7$ ) ocorre na natureza juntamente com outros silicatos de terras raras, cujo minério recebe o nome de “yttrialita”. Este composto também aparece com frequência como fase cristalina secundária resultante da sinterização do  $Si_3N_4$  e do SiC quando o  $Y_2O_3$  é utilizado como aditivo<sup>[1, 2]</sup>. Entre os silicatos, o  $Y_2Si_2O_7$  destaca-se devido sua alta

refratariedade (ponto de fusão = 1775°C) e estabilidade em ambientes oxidantes.

O  $Y_2Si_2O_7$  apresenta cinco fases polimórficas ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\Upsilon$ ,  $\delta$ ). Segundo BATALIEV et. al<sup>[3]</sup> a fase itrialita ( $\gamma$ ) é estável até 1200°C quando estabilizada com  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ . ITO et.al<sup>[4]</sup> classificaram as demais quatro fases conforme suas estabilidades em função da temperatura:  $\alpha \xrightarrow{1225^\circ C} \beta \xrightarrow{1445^\circ C} \Upsilon \xrightarrow{1535^\circ C} \delta$ . Contudo, obtê-lo com propriedades bem definidas em uma de suas estruturas constitui um grande desafio. A formação e estabilidade das fases polimórficas têm sido estudadas por diversos autores<sup>[5-8]</sup>. Tem-se destacado que o início da cristalização está relacionado natureza dos materiais de partida, temperatura e rota de síntese, onde as comumente utilizadas são reação em estado sólido da mistura de óxidos de ítrio e sílica<sup>[9]</sup>, calcinação dos precursores do dissilicato de ítrio sintetizados por sol-gel<sup>[10]</sup> e processamento hidrotermal<sup>[11]</sup>.

## Procedimento Experimental

Dissilicato de ítrio fase beta (DsY- $\beta$ ) sintetizado pelo processo hidrotermal baseado em estudo anterior<sup>[12]</sup>, com diâmetro médio de partícula  $d_{50}=185\text{nm}$ , área de superfície específica  $ASE=10.92\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  e densidade picnométrica  $\rho=4.04\text{g}.\text{cm}^{-3}$ .

A estabilidade das nanopartículas de DsY- $\beta$  (Zeta Potential,  $\zeta$ ) em meio aquoso foi avaliada a partir da mobilidade eletroforética das partículas e determinação do potencial zeta (ZetaPALS, Brookhaven Instruments Corporation, USA). Suspensões foram preparadas com concentração de  $0.5\text{g}.\text{L}^{-1}$  de sólidos com  $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$  como eletrólito indiferente. Soluções à base de HCl and KOH foram utilizadas para ajuste de pH da suspensão e poliácido de amônio como dispersante (PAA, Duramax D3005, Rohm and Haas Co., USA).

Suspensões com até 25%vol de sólidos foram homogeneizadas em moinho de bolas por 24 horas. A concentração de PAA foi baseada na quantidade em massa do pó de  $Y_2Si_2O_7$ . O ajuste de pH foi realizado com hidróxido de tetrametilamônio (HTMA, Aldrich). O estudo reológico das suspensões aquosas foi desenvolvido a partir do reômetro (HAAKE RS600®),

Alemanha), com sensor duplo cone. O comportamento de fluxo foi determinado no modo de taxa e tensão de cisalhamento controlado (CR).

## Resultados e Discussão

As curvas de potencial zeta do dissilicato de ítrio em função do pH e da concentração de dispersante PAA são apresentadas na FIG.5. Sem adição de dispersante o DsY- $\beta$  apresentou ponto isoelétrico (PIE) em pH 7,8 - valor intermediário aos compostos de  $Y_2O_3$  e  $SiO_2$ ,  $pH_{PIE}=8-9$  e  $pH_{PIE}=2-3$  respectivamente<sup>[13]</sup>. Condições de estabilidade foram estabelecidas em pH 5 ( $\zeta =|32mV|$ ), pH 6 ( $\zeta =|37mV|$ ) e a partir do pH 8,5. Para 0,5% em massa de PAA, o PIE manteve-se praticamente inalterado e os valores de potencial zeta determinados em pH ácido foram inferiores a 25mV. Em pH alcalino, a condição de estabilidade foi estabelecida a partir do pH 9,5, sendo mais significativa em pH 11. A partir de 1% em massa de PAA, o PIE foi deslocado do pH 7,8 para pH 6,5 e pH 6,3, onde a condição de estabilidade foi estabelecida a partir do pH 8 ( $\zeta =|35mV|$ ). Para aquelas preparadas com 2 e 3% em massa de PAA esta condição foi obtida a partir do pH 7. Comparando-se os resultados encontrados para todas as situações avaliadas, observa-se que a melhor condição de estabilidade das suspensões à base de DsY- $\beta$  foi estabelecida com 2% em massa de PAA e pH 10 ( $\zeta =|75mV|$ ).

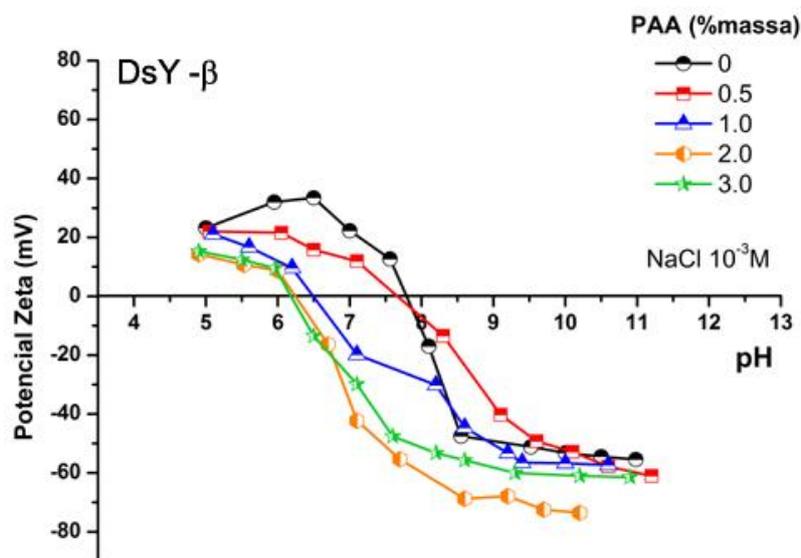


Figura 1. Determinação do potencial zeta do DsY- $\beta$  em função do pH e da concentração em massa de dispersante PAA.

Na Figura 2 é apresentada a correlação entre potencial zeta das partículas de DsY- $\beta$  e a viscosidade aparente das suspensões aquosas com 5%vol de sólidos em função do pH. Na faixa de pH ácido, os valores de  $\zeta$  foram inferiores a 30mV e resultaram nos maiores valores de viscosidade,  $\eta$  em torno de 3,2mPa.s. No ponto isoelétrico (PIE), onde o  $\zeta=0$  e há o predomínio das forças de atração entre as partículas, nota-se o maior valor de viscosidade  $\eta=3,8$ mPa.s. Em pH alcalino, verifica-se uma maior promoção da dupla camada elétrica, onde em pH 9 as partículas apresentaram valor de  $\zeta=|50$ mV| e  $\zeta=|55$ mV| a pH 10 e 11. Consequentemente, os menores valores de  $\eta$  foram determinados a pH 9-11, onde a viscosidade mínima foi de 2mPa.s. Esses resultados compravam aqueles apresentados pelas curvas de potencial zeta (FIG. 5). Portanto, para a estabilização das suspensões à base de DsY- $\beta$  foi estabelecido o pH 10.

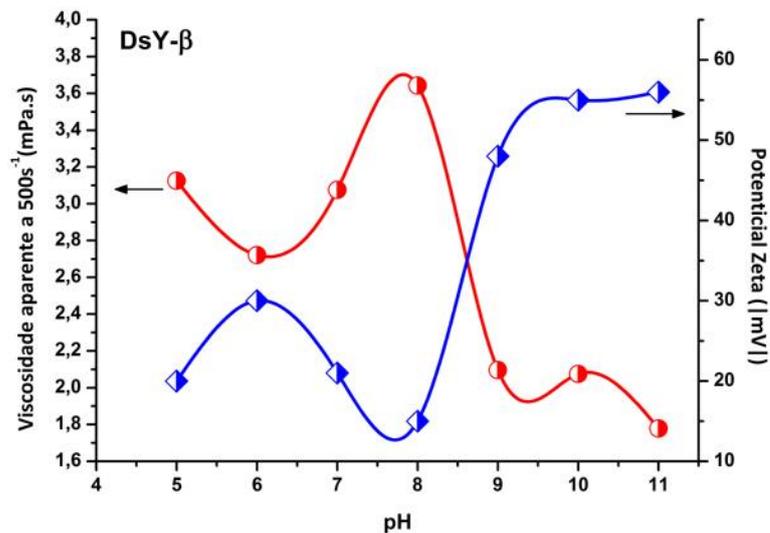


Figura 2. Correlação entre potencial zeta e viscosidade aparente das suspensões aquosas de DsY- $\beta$  .

A influência da concentração de sólidos no comportamento reológico foi avaliada a partir das curvas de fluxo das suspensões de DsY- $\beta$  com até 25%vol de sólidos, preparadas a pH 10 e 2% em massa de PAA (Figura 3). Suspensões com até 15%vol de sólidos apresentaram comportamento de fluxo linear, semelhante ao modelo Newtoniano. Para concentrações de sólidos mais elevadas a constante de proporcionalidade ( $\eta$ ) entre tensão e taxa de

cisalhamento não é mais válida. Suspensões com 20%vol e 25%vol de sólidos mostraram comportamento de fluxo dilatante, seguindo o modelo Oswald de Waele<sup>[13]</sup>. Quando uma suspensão dilatante é submetida a uma tensão externa, as partículas dispersas são deslocadas das suas posições iniciais no sentido de constituir uma nova disposição. Durante esta etapa de rearranjo do sistema particulado pode ocorrer a aproximação partículas altamente estabilizadas, resultando em uma forte repulsão entre elas. Como consequência, a viscosidade da suspensão aumenta. Portanto, suspensões com comportamento dilatante não são indicadas para a maioria dos processos de materiais cerâmicos, como jateamento, injeção, extrusão, colagem e impregnação.

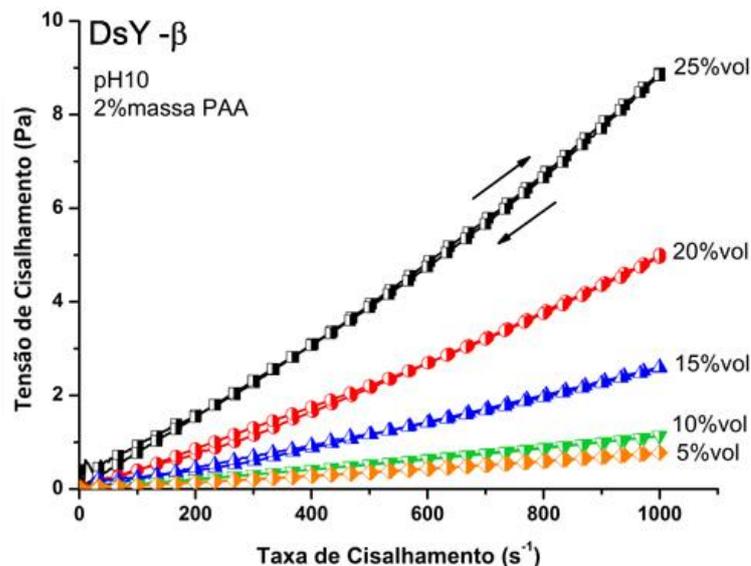


Figura 3. Curvas de fluxo das suspensões de DsY-β com até 25%vol de sólidos determinadas pelo modo de taxa de cisalhamento controlado até 1000s<sup>-1</sup>.

## Conclusão

A melhor condição de estabilidade das partículas do  $\beta$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> em meio aquoso determinada pelas curvas de potencial zeta foi estabelecida a pH 10 e 2%massa de dispersante ( $\zeta=|75\text{mV}|$ ). Nesta condição, as suspensões aquosas com 25%vol de sólidos apresentaram baixa viscosidade ( $\eta=170\text{mPa.s}$ ), pseudoplasticidade e comportamento de fluxo correspondente ao modelo reológico de Casson Linear.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, ao CNPq e em particular à Capes pela bolsa de doutorado do aluno Silas Cardoso dos Santos. Ao Dr. Francisco Braga por colaborar com a melhoria na infraestrutura do nosso laboratório.

## Referências

- [1] CASTANHO, S. M., FIERRO, J. L. G., MORENO, R., Surface oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> green compacts: Effect of sintering aids, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, pp. 383-391, 1997.
- [2] LEE, K. N., FOX, D. S., BANSAL, N. P., Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 1705-1715, 2005.
- [3] BATALIEV, NG, PYATENKO, Y. A., Artificial Yttrialite (Y-Phase) - Representative of a New Structure Type in Rare-Earth Diorthosilicate Series, *Soviet Physics Crystallography, Ussr*, vol. 16, pp. 786-&, 1972.
- [4] ITO, J., JOHNSON, H., Synthesis and Study of Yttrialite, *American Mineralogist*, vol. 53, pp. 1940-&, 1968.
- [5] FELSCHE, J., HIRSIGER, W., The polymorphs of the rare-earth pyrosilicates R.E.<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, [R.E.: La, Ce, Pr, Nd, Sm], *Journal of the Less Common Metals*, vol. 18, pp. 131-137, 1969.
- [6] J, F., Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type R.E.<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Journal of the Less Common Metals*, vol. 21, pp. 1-14, 1970.
- [7] BONDAR, I. A., TOROPOV, N. A., Preparation and properties of rare-earth silicates and aluminates, *Materials Research Bulletin*, vol. 2, pp. 479-489, 1967.
- [8] ITO, J. J., H., Synthesis and study of yttrialite, *American Mineralogist*, vol. 53, pp. 11-12, 1968.
- [9] DILEK, T., KOPARAN, E. T., BASOGLU, M., et al., The Magnetic and Structural Properties of SiC-Doped MgB(2) Bulks Prepared by the Standard Ceramic Processing, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 24, pp. 495-497, 2011.
- [10] LIDDELL, K. T., D. P. , X-ray diffraction data for yttrium silicates, *British Ceramic Transactions and Journal*, vol. 85, pp. 17-22, 1986.
- [11] TRUSTY, P. A., CHAN, K. C., PONTON, C. B., Synthesis of sinteractive single-phase microstructure yttrium disilicate precursor powder using hydrothermal processing, *Journal of Materials Research*, vol. 13, pp. 3135-3143, 1998.
- [12] DIAZ, M., PECHARROMAN, C., DEL MONTE, F., et al., Synthesis, thermal evolution, and luminescence properties of yttrium disilicate host matrix, *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 1774-1782, 2005.
- [13] MORENO, R., *Reología de suspensiones cerámicas*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.