

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA NA SÍNTESE
DE PÓS CERÂMICOS À BASE DE ZIRCÔNIO**

Ussui, V.; Lazar, D.R.R.; Menezes, F.; Menezes, C.A.B.; Paschoal, J.O.A.
IPEN-CNEN/SP

Caixa Postal 11049-CEP 05422-970-Pinheiros/SP - E-mail: Vussui@baitaca.ipen.br

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

RESUMO

A técnica de destilação azeotrópica foi utilizada no tratamento de hidróxidos de zircônio e ítrio coprecipitados em meio amoniacal, visando a obtenção de pós constituídos de aglomerados fracos. Os experimentos foram conduzidos preparando-se suspensões deste precipitado com solventes orgânicos como tolueno e álcoois etílico, isopropílico e butílico. Essas suspensões foram então submetidas a operação de destilação até eliminação da fase líquida. Após secagem em estufa e calcinação, determinou-se a distribuição granulométrica e a área de superfície específica dos pós. Também foram avaliadas as densidades das peças obtidas por compactação e sinterização a 1500°C por 1 hora.

Descritores: Destilação azeotrópica, cerâmica, zircônia, coprecipitação.

ABSTRACT

The azeotropic distillation technique has been used for treatment of coprecipitated zirconium and yttrium hydroxides, in order to synthesize weak agglomerated powders. Experiments were performed by preparing suspensions of this precipitate with organic solvents as toluene, isopropanol, butanol and ethanol, which were submitted to the distillation, to remove all the liquid phase. The obtained powders after drying and calcination, have been characterized by granulometric distribution and specific surface area determination. The densities of the ceramic bodies, obtained by pressing and sintering at 1500°C during 1 hour, have also been evaluated.

Key words: Azeotropic distillation, ceramics, zirconia, coprecipitation.

INTRODUÇÃO

Pós cerâmicos à base de zircônio, sintetizados por coprecipitação, apresentam excelentes características como homogeneidade química e partículas de tamanho reduzido. A natureza química do processo permite exercer rigoroso controle sobre a qualidade dos componentes, bem como sobre a pureza dos produtos. Os óxidos obtidos por via úmida, no entanto, apresentam a tendência de se agregar, formando aglomerados fortes durante sua calcinação. As ligações responsáveis por estes aglomerados são as pontes de oxigênio entre o zircônio e as moléculas de água ou grupos hidroxila incorporados na estrutura dos hidróxidos presentes¹. Estes aglomerados são prejudiciais às operações de prensagem/conformação e consequentemente à densificação das peças cerâmicas². Uma das alternativas que tem promovido acentuada melhoria nas características dos pós produzidos por processos de coprecipitação de hidróxidos, consiste na lavagem dos precipitados com solventes orgânicos como o etanol, acetona e outros³. Recentemente, tem sido propostos métodos baseados na técnica de destilação azeotrópica^{4,5}, nos quais a mistura de hidróxidos coprecipitados são adicionados solventes orgânicos de modo a formar misturas que

destilam em composição constante. A adoção de solventes adequados permite uma diminuição drástica no teor de água residual.

O presente trabalho procurou avaliar a técnica de destilação azeotrópica no tratamento de secagem de precipitados de hidróxidos de zircônio e ítrio produzidos por coprecipitação. Foi avaliada a ação de solventes orgânicos como o tolueno, isopropanol, butanol e etanol. A tabela 01 mostra algumas características das misturas estudadas.

Tabela 1: Algumas características das misturas azeotrópicas estudadas.

Componente A	Componente B	Ponto de ebulição* (°C)	Teor de água na mistura (%)
água	etanol	78,15	10,57
água	butanol	92,25	75,00
água	isopropanol	80,40	31,46
água	tolueno	84,10	55,60

*Ponto de ebulição da mistura.

IPEN / CNEN - SP
BIBLIOTECA
Produção Científica

Os critérios para a escolha destas misturas consistiram na disponibilidade e baixo custo, no caso do etanol, e elevado teor de água na mistura azeotrópica e alto ponto de ebulição para os demais, principalmente o butanol.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se como material de partida uma suspensão de hidróxidos de zircônio e ítrio (3mol%Y₂O₃) coprecipitados em meio amoniacal e armazenados em etanol por um período superior a um ano. O material foi produzido na Usina Piloto de Zircônio do IPEN, conforme procedimento descrito anteriormente⁶. Os demais reagentes utilizados como o tolueno, isopropanol, butanol e etanol são de grau analítico.

Da suspensão inicial foram retiradas frações, às quais, após filtração a vácuo para separação do etanol, foram adicionados os solventes orgânicos a serem estudados resultando em um volume final de 1000 mL. Esta suspensão foi então destilada em um evaporador rotativo com banho de glicerina. Para assegurar a eliminação da água, a destilação foi conduzida até não se observar mais a presença de fase líquida.

Os pós obtidos foram desagregados em almofariz de ágata e calcinados a 900°C por 1 hora. A caracterização foi realizada por sedigrafia, determinação de superfície específica por BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Posteriormente, os pós foram conformados na forma de pastilhas de 10mm de diâmetro em prensa uniaxial e isostática em pressões de 100 e 300 MPa, respectivamente, sendo medidas as densidades a verde. Procedeu-se, a seguir, a sinterização a 1500°C por 1 hora, sendo medidas as densidades hidrostáticas das cerâmicas e observadas as superfícies de fratura em microscópio eletrônico de varredura. Paralelamente, a sinterabilidade do pó proveniente do tratamento com butanol foi avaliada por dilatometria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a distribuição granulométrica dos pós obtidos. As curvas mostram que, embora finas, as partículas se distribuem por larga faixa. Observa-se que os pós produzidos com butanol e isopropanol são mais finos, exibindo diâmetro médio equivalente ao redor de 0,1µm, enquanto aqueles produzidos com tolueno e etanol são de maior tamanho. A figura 2 mostra os resultados de superfície específica dos pós obtidos. Os valores obtidos situam-se na faixa de 40 a 60 m²/g.

A tabela 2 mostra os valores de densidade a verde das pastilhas compactadas e os de densidade hidrostática após sinterização. As pastilhas apresentaram baixa resistência a verde, e as densidades medidas mostraram-se relativamente maiores para os pós mais finos. Contudo, as pastilhas dos pós tratados com isopropanol e tolueno apresentaram trincas e laminação após sinterização.

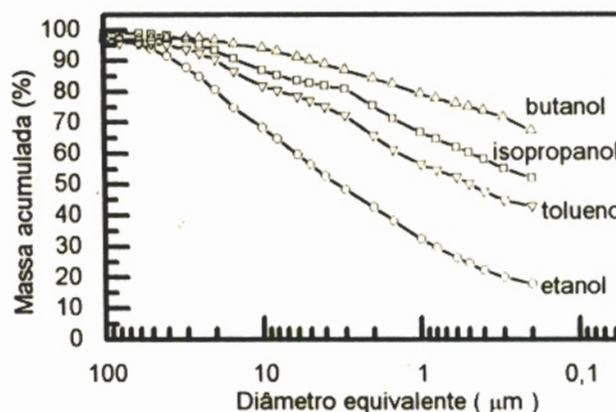


Figura 1: Distribuição granulométrica dos pós produzidos.

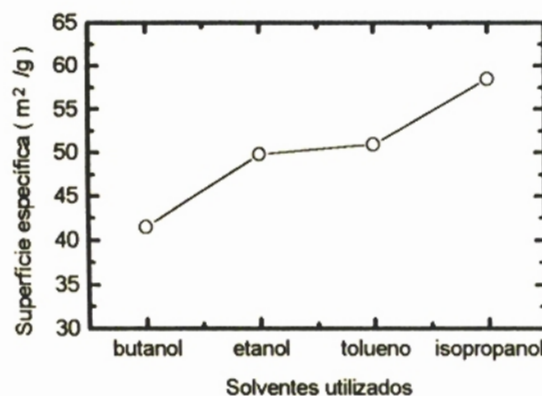


Figura 2: Superfície específica dos pós.

Tabela 2: Densidades dos compactados e cerâmicas produzidas.

Solvente empregado	Densidade relativa a verde (% da DT*)	Densidade relativa do sinterizado (% da DT*)
isopropanol	47,38	**
butanol	47,33	82,89
tolueno	44,07	**
etanol	43,34	87,87

*DT(densidade teórica) = 6,02 g/cm³

**Pastilhas com trincas após sinterização

Com relação às demais pastilhas, a densidade hidrostática relativa ao pó obtido com etanol apresentou-se superior à do butanol. Este resultado contraria as expectativas que seriam obtidas em condições normais, quando pós mais finos resultariam em cerâmicas mais densas. Atribui-se este resultado à reduzida granulometria dos pós, que não possibilitou uma compactação adequada, devido ao atrito entre as suas partículas.

O comportamento de densificação e retração da cerâmica produzida com o pó tratado com butanol é mostrado na figura 3.

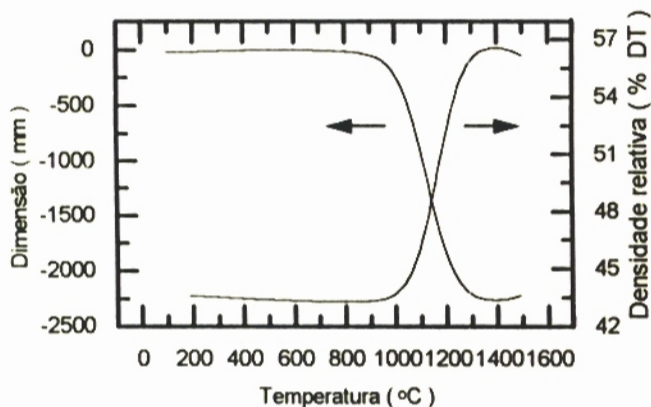


Figura 3: Curvas dilatométricas da cerâmica produzida com pó tratado com butanol.

A curva dilatométrica mostra que esta cerâmica apresenta sua maior densificação em temperaturas ao redor de 1300°C.

As figuras 4 e 5 apresentam as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos pós e as superfícies de fratura das cerâmicas produzidas. Observa-se que os pós tratados com butanol e isopropanol apresentam-se na forma de aglomerados constituídos por partículas finas e de formato esférico, de características superiores aos obtidos com etanol e tolueno. Com relação à superfície de fratura das cerâmicas, observa-se grande porosidade, embora em todas as amostras estejam presentes grãos com dimensões inferiores a 1µm.

Comparando-se estes resultados com trabalho anteriormente realizado⁶, verificou-se que o tratamento dos precipitados por destilação azeotrópica promoveu a redução da formação de aglomerados fortes, aspecto este traduzido pela redução da granulometria e aumento da área de superfície específica. Observou-se, no entanto, que as características desses pós requerem uma etapa adicional de condicionamento para a preparação da cerâmica, como por exemplo o emprego de aditivos de compactação e a utilização da técnica de "spray drying". Visa-se, neste caso, melhorar o empacotamento das partículas, de forma a reduzir a porosidade dos sinterizados.

CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos permite concluir que:

1. A técnica da destilação azeotrópica mostrou-se eficiente na redução do estado de aglomeração dos pós de zircônia-ítria.

2. Os melhores resultados quanto à redução da granulometria dos pós foram obtidos no tratamento com isopropanol e butanol.
3. A densificação das cerâmicas provenientes do tratamento com butanol é máxima a temperaturas ao redor de 1300°C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP pelo suporte financeiro através do convênio FINEP/PADCT, no programa "Insumos Especiais para Novos Materiais", e aos colegas Luis A. Gênova, Daniela M. Ávila, Michelangelo Durazzo (CTM-Aramar) e Léa Sarita Montagna (CTMSP) pela realização das análises de caracterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) READEY, M. J.; LEE, R. R.; HALLORAN, J. W.; HEUER, A. H. Processing and sintering of ultrafine MgO-ZrO₂ and (MgO, Y₂O₃) - ZrO₂ powders. J. Am. Ceram. Soc. V.73, n.6, p.1499-1503, 1990.
- (2) HALLORAN, J. W. Role of powder agglomerates in ceramic processing. In Mangels, J.A. and Messing, G. L.(Eds). Forming of Ceramics, Advances in Ceramics Series, V.9 p. 67-75, 1984.
- (3) KALISZEWSKI, M. S.; HEUER, A. H. Alcohol interactions with zirconia powders. J. Am. Ceram. Soc., V.73, n.6, p.1504-1509, 1990.
- (4) SUZUKI, T., OSAKA, S., AIKAWA, N. Micronized zirconia and method for production thereof. European Patent 171 736. 1985.
- (5) QIU, H.; GAO, L.; FENG, C.; GUO, J.; YAN, D. Preparation and characterization of nanoscale Y-TZP powder by heterogeneous azeotropic distillation. J. Mater. Sci., V.30, p.5508-5513, 1995.
- (6) USSUI, V.; LEITÃO, F.; PASCHOAL, J. O. A. Meios de moagem de ZrO₂-Y₂O₃. In: 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 18-21 de junho, 1994, V.3, Anais, São Paulo, S.P., 1994. p.1151.1157.

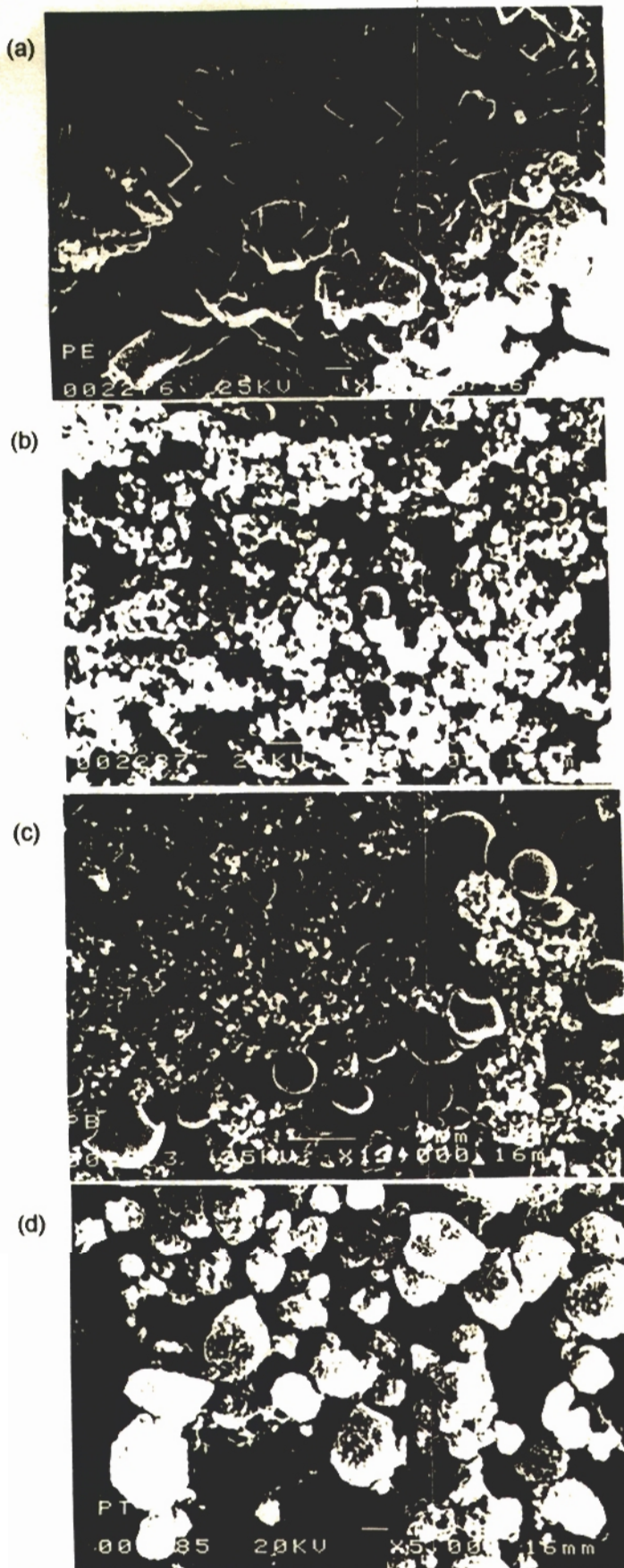


Figura 4 - Micrografias, obtidas por M.E.V., de pós de zircônia-ítria provenientes do tratamento com etanol (a), isopropanol (b), butanol (c) e tolueno (d).

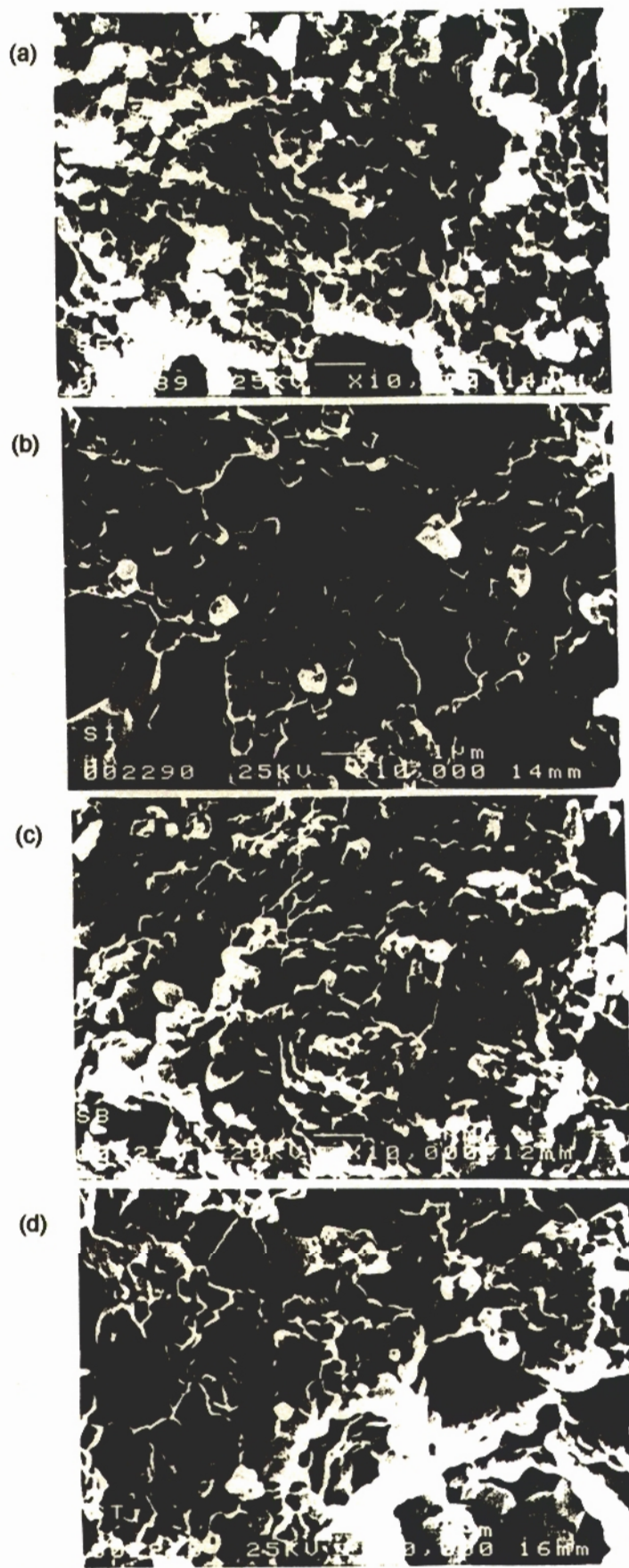


Figura 5 - Micrografias, obtidas por M.E.V., das superfícies de fratura das pastilhas de zircônia-ítria, cujos pós são provenientes do tratamento com etanol (a), isopropanol (b), butanol (c) e tolueno (d).