

## DISSILICATO DE ÍTRIO: SÍNTESE E PROCESSAMENTO

Santos, S.C.<sup>1,a</sup>, Yamagata, C.<sup>2,b</sup>, Silva, A.C.<sup>3,c</sup>, Mello-Castanho, S.R.H.<sup>4,d</sup>

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

<sup>a</sup>silasc@ipen.br, <sup>d</sup>srmello@ipen.br

### RESUMO

Atualmente a gestão do lixo urbano tornou-se um grande desafio econômico e ambiental no mundo. Os resíduos sólidos acumulados de forma contínua em aterros sob influência de agentes naturais sofrem bioconversão na forma biogás, o qual pode ser aproveitado como fonte de energia em diversas aplicações, como iluminação urbana. Os componentes porosos apresentam potencial para uso em queimadores de gás combustível, visto que sua estrutura porosa favorece uma maior eficiência de queima, pois atua como um circulador de calor. Dentre os materiais existentes, o dissilicato de ítrio ( $Y_2Si_2O_7$ ) apresenta propriedades consideráveis para esta aplicação, como refratariedade e luminescência. Neste trabalho é apresentado um processo de síntese do dissilicato de ítrio a partir de um método hidrotermal simplificado. O precursor foi submetido à tratamento térmico nas temperaturas de 900-1400°C para formar as distintas fases polimórficas e caracterizado por DRX, ATD/ATG, MEV, QELS. Os espectros obtidos por DRX indicaram que por este método é possível formar fases estáveis de dissilicato a partir de 1000°C.

Palavras chaves: biogás, dissilicato, síntese, processamento cerâmico.

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente com o aumento populacional, como também do consumo de bens e serviços e saturação dos aterros sanitários, o lixo se tornou um grande problema logístico, econômico e ambiental. Uma maneira econômica e ambientalmente sustentável para resolver esta situação consiste no aproveitamento energético do gás derivado da decomposição anaeróbia de resíduos orgânicos (urbano, rural e esgoto), o biogás<sup>[1]</sup>. Por apresentar um percentual significativo de metano ( $CH_4$ ), o biogás pode ser utilizado como

substituto ao gás natural para acionamento de motores, iluminação e outras atividades<sup>[2]</sup>.

Segundo a literatura<sup>[3]</sup>, a iluminação a gás a partir de meios porosos é mais eficiente que à queima por chama livre, pois a estrutura porosa atua como um circulador de calor, proporcionando maior velocidade e estabilidade a chama. Além disso, esta tecnologia atende as recomendações do Plano de Emissão de Baixo Carbono<sup>[4]</sup> das Nações Unidas (ONU). Neste sentido, estudos têm sido elaborados para melhorar a eficiência de queima destes componentes, onde a seleção de materiais é fator fundamental, pois o material deve apresentar estabilidade estrutural em altas temperaturas<sup>[5-8]</sup>.

O  $Y_2Si_2O_7$ , que ocorre naturalmente como itrialita<sup>[9]</sup>, apresenta propriedades estruturais importantes como refratariedade (1777°C) e estabilidade em ambientes oxidantes. O  $Y_2Si_2O_7$  também é encontrado nos contornos de grão do nitreto de silício, quando o óxido de ítrio é utilizado como aditivo de sinterização. CINIBULK et.al<sup>[10]</sup> revelaram que a presença de  $Y_2Si_2O_7$  contribui para o aumento das propriedades mecânicas do nitreto de silício em altas temperaturas.

Estudos realizados por ITO et.al<sup>[11]</sup> estabeleceram para o  $Y_2Si_2O_7$  cinco fases polimórficas ( $Y, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ), as quais têm sido estudadas por diversos autores<sup>[12-16]</sup>. Algumas controvérsias ainda permanecem quanto à estabilidade desses diferentes polimorfos. Tem-se destacado que o mecanismo de cristalização está relacionado às rotas de síntese, onde as comumente utilizadas são a de reação em estado sólido da mistura de óxidos de ítrio e sílica<sup>[17]</sup>, a calcinação dos precursores do dissilicato de ítrio sintetizados por sol-gel<sup>[18]</sup> e processamento hidrotermal<sup>[19]</sup>. Porém muitos trabalhos mostram que não é fácil obter essas fases polimorfas estáveis<sup>[19, 20]</sup>, onde se observa que são empregadas condições de temperaturas e tempos muito elevados para estabilizá-las.

Diferentes métodos como o hidrotérmico e sol-gel tem sido propostos para reduzir o tempo e a temperatura necessários para se formar o dissilicato de ítrio<sup>[15, 16, 21]</sup>. Mello-Castanho et. al<sup>[22]</sup> desenvolveram um método hidrotermal de baixa pressão, seguro e de baixo custo para sinterizar a fase  $Y-Y_2Si_2O_7$ . O método consiste na formação de um precursor amorfo via

tratamento hidrotermal de uma mistura de um coprecipitado composto de hidróxido de ítrio e sílica gel.

Considerando-se a potencialidade do dissilicato de ítrio como substituto da ítria para aplicações luminescentes, neste trabalho é apresentada uma rota de síntese mais simplificada deste composto pelo método hidrotermal. Este método consiste na formação de um precursor amorfo (gel), a partir de uma solução aquosa da mistura de nitrato de ítrio e TEOS, controlando-se adequadamente o pH com adições de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . De acordo com a literatura 9, 10, este gel consiste de um coprecipitado de hidróxido de ítrio e de gel de silício do alcoóxido de origem (TEOS), obtido por hidrólise e polimerização.

O precursor foi tratado termicamente e caracterizado pelas técnicas de Difração de Raios  $-X$  (DRX), Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e o tamanho médio das partículas foi determinado por Espectroscopia por relação de fótons (PCS).

## 2. MATERIAS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais de partida: óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Alfa Aesar), ácido nítrico (PA, Synth), tetraetil orthosilicato (TEOS, 98%, Merck), hidróxido de amônio (PA, 30% em água, Casa Americana), álcool etílico (PA, 96%, Casa Americana).

A síntese foi desenvolvida baseada no estudo anterior desenvolvido pelo nosso grupo de trabalho<sup>[22]</sup>. Os pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  foram dissolvidos numa solução aquosa de ácido nítrico (razão volumétrica 1:1) para formar a solução de nitrato de ítrio (SNY). A solução de TEOS foi diluída em álcool etílico (razão volumétrica 1:5) e em seguida adicionada na SNY. A solução final foi submetida a agitação para garantir uma mistura homogênea. Ao adicionar hidróxido de amônio, foi observado a precipitação de um composto branco em  $\text{pH}=10$ . Esta condição de  $\text{pH}$  é a adequada tanto para a precipitação de hidróxido de ítrio como para a formação de gel de silício de alcoóxido.

Após o ajuste de  $\text{pH}$ , a suspensão foi mantida à temperatura de  $80^\circ\text{C}/6\text{h}$  sob pressão atmosférica. O volume da suspensão foi mantido constante utilizando-se o refluxo do líquido condensado. Posteriormente, o precursor do

dissilicato de ítrio (PDY-0) foi seco em estufa à 60°C/12h e em seguida submetido a tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 900-1400°C/2h.

A formação do dissilicato de ítrio foi avaliada por Difração de Raios –X (DRX), faixa angular (2 $\theta$ ) de 10-70° (difratômetro Rigaku Multiflex, Japão) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), (microscópio eletrônico Philips, modelo XL30). O tamanho médio de partículas foi determinado por Espectroscopia por Correlação de Fótons (PCS), a partir do analisador de partículas integrado ao Zetâmetro ZetaPals (Brookhaven Instruments Corporation, USA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diâmetro médio de partículas ( $\varnothing_m$ ) dos pós de PDY tratados na faixa de temperatura de 1000-1400°C/2h (em ar) está indicado na Figura 1. Em todo intervalo de temperatura avaliado as partículas apresentaram  $\varnothing_m < 1000\text{nm}$ . O PDY tratado à 900°C mostrou-se com o menor valor de  $\varnothing_m$  (410,10nm). A variação no tamanho do  $\varnothing_m$  pode estar associada a formação/alteração da estrutura cristalina e também da densidade do material.

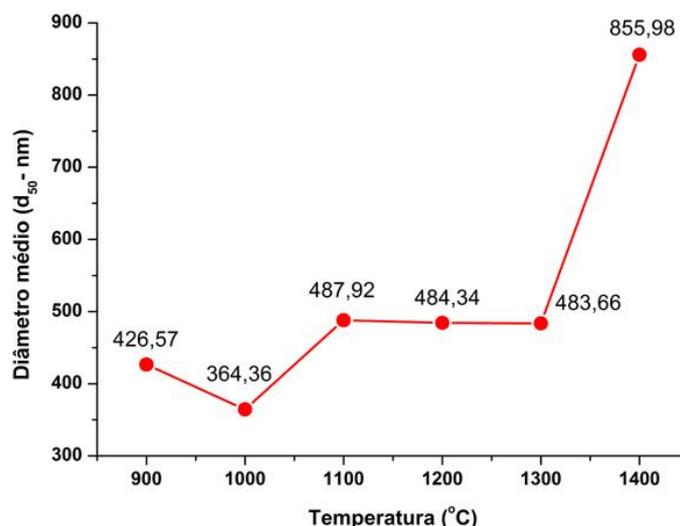


Figura 1. Diâmetro médio de partículas do PDY tratado na faixa de temperatura de 900-1400°C/2h em ar.

Os difratogramas de raios –X das fases ( $\gamma$ ,  $Y$ ,  $\beta$ ) obtidas durante o tratamento térmico do precursor PDY estão indicados na Figura 2. Nota-se que

a 900°C o precursor apresenta caráter amorfo (Figura 2A), mas com um pequeno ordenamento a curto alcance localizado em torno de 30° (2θ). Neste caso, a cristalização ocorre em temperaturas superiores a 900°C. Resultado semelhante foi observado nos trabalhos de<sup>[16, 21, 22]</sup>. Na temperatura de 1000°C, observa-se a formação da fase γ de estrutura monoclinica (PDF. 74-1994) e também a presença de alguns picos referentes à fase de monossilicato de ítrio (PDF. 52-1810). A 1200°C, verifica-se apenas a formação da fase Y (PDF.38-440). Por outro lado, a 1400°C são observados picos de cristalização indicativos às fases β e γ (PDFs. 21-1454 e 74-1994).

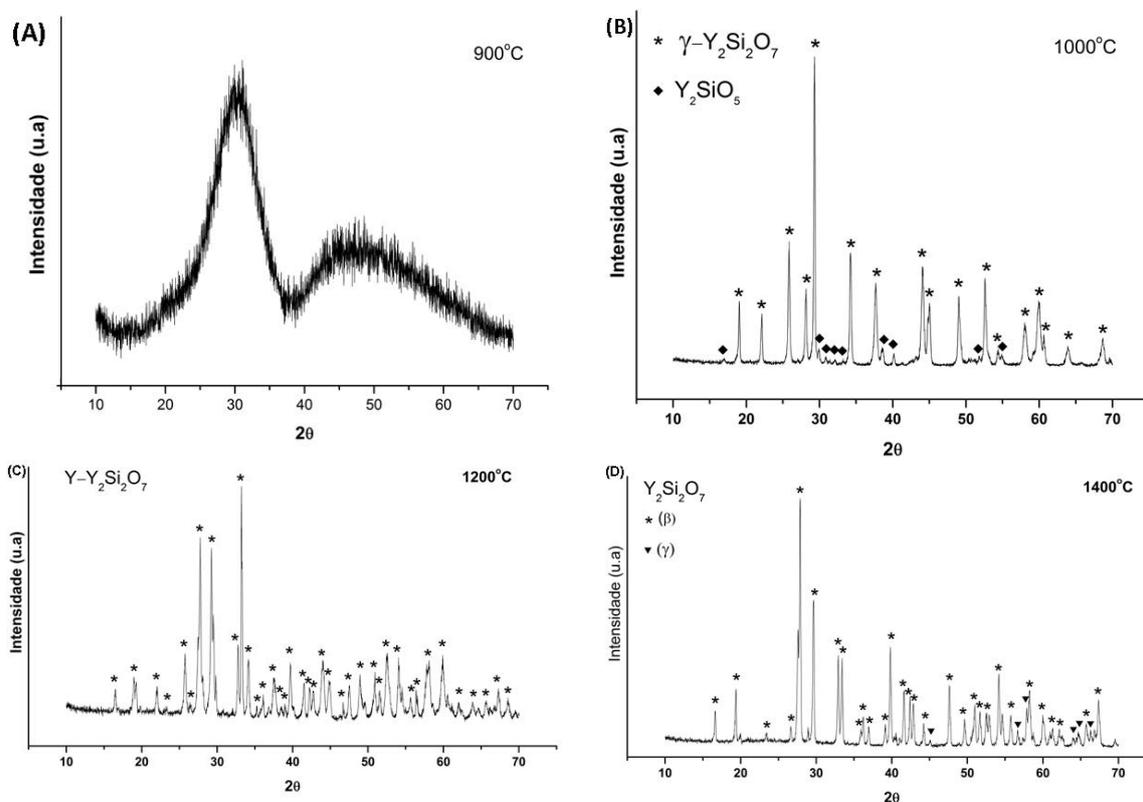


Figura 2. Difratogramas dos pós do PDY tratados nas temperaturas de 900°C-1400°C e suas respectivas estruturas cristalinas.

A morfologia das partículas do PDY tratado na faixa de temperatura de 900-1400°C está apresentada na Figura 3. De forma geral, em todo o intervalo de temperatura avaliado, observam-se aglomerados de partículas com tamanho superior a 1000nm. Considerando-se os resultados de diâmetro médio de partículas ( $\phi_m$ ) apresentados na Figura 1, as partículas de tamanho

nanométrico apresentam maior área de contato e tendência a formar aglomerados.

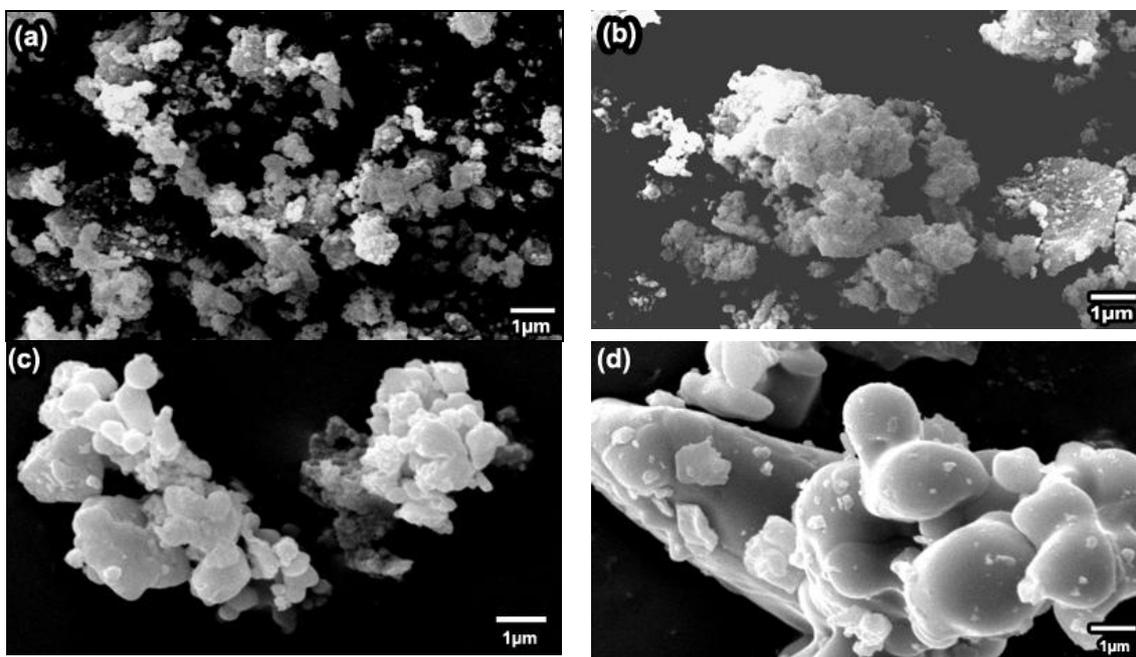


Figura 3. Micrografias do PDY tratado à (a) 900°C; (b) 1000°C (c) 1200°C e (d) 1400°C por 2h em ar.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a formação de diferentes fases polimórficas a partir do precursor do dissilicato de ítrio (PDY). Pelo método de síntese proposto foi possível obter o dissilicato de ítrio cristalino a partir de 1000°C/2h ( $\gamma$ - $Y_2Si_2O_7$ ). De acordo com os resultados de distribuição de tamanho médio de partículas, em todo intervalo de temperatura avaliado (900-1400°C) o PDY apresentou diâmetro médio ( $\phi_m$ ) < 1000nm. Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) observou-se aglomerados de partículas com tamanho superior a 1000nm.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp, ao CNPq e também a Capes pela bolsa de doutorado do aluno Silas Cardoso dos Santos.

## Yttrium disilicate: synthesis and processing

### ABSTRACT

The disilicates such as  $TR_2Si_2O_7$  (TR= rare earth and Y) show particular magnetic, electric and optical properties. In the case of yttrium disilicate ( $Y_2Si_2O_7$ ) its phases ( $Y, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ ) have been studied very much by many authors showing that it is not easy to gain stable phases, wherein high temperatures and time are used to stabilize them. In this work,  $Y_2Si_2O_7$  was synthesized by a low cost and simpler hydrothermal method developed by our group<sup>[22]</sup>. The precursor was treated thermally in the temperature range of 900-1400°C to form different polymorphic phases, being characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Photon Correlation Spectroscopy (PCS). The XRD results show by the following synthesis method it is possible to form stable phases apart from 1000°C.

**Key words:** disilicates, rare earths, synthesis, ceramic processing.

### References

- [1] BARRER, R. M., FREUND, E. F., Hydrothermal Chemistry of Silicates .18. Reactions in System CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, pp. 2060-&, 1974.
- [2] GOLDEMBERG, J., The evolution of ethanol costs in Brazil, *Energy Policy*, vol. 24, pp. 1127-1128, 1996.
- [3] BARRER, R. M., WHITE, E. A. D., Contributions to the Hydrothermal Chemistry of Silicates .1., *Chemistry & Industry*, pp. 146-147, 1951.
- [4] (AGECC), T. S.-G. S. A. G. O. E. A. C. C., "Energy for a Sustainable Future," 2010.
- [5] BARRER, R. M., HINDS, L., WHITE, E. A., The Hydrothermal Chemistry of Silicates .3. Reactions of Analcite and Leucite, *Journal of the Chemical Society*, pp. 1466-&, 1953.
- [6] GOMEZ, S. Y., ESCOBAR, J. A., ALVAREZ, O. A., *et al.*, ZrO<sub>2</sub> foams for porous radiant burners, *Journal of Materials Science*, vol. 44, pp. 3466-3471, 2009.
- [7] BARRER, R. M., FREUND, E. F., Hydrothermal Chemistry of Silicates .19. Partial Study of System CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, pp. 2123-&, 1974.
- [8] BARRER, R. M., FREUND, E. F., Hydrothermal Chemistry of Silicates .16. Replacement of Aluminum by Boron during Zeolite Growth, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, pp. 1049-1053, 1974.
- [9] LESKELA, M., NIINISTO, L., *Handbook of Rare Earth*. North-Holland, 1986.

- [10] CINIBULK, M. K., THOMAS, G., JOHNSON, S. M., Strength and Creep-Behavior of Rare-Earth Disilicate Silicon-Nitride Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, pp. 2050-2055, 1992.
- [11] ITO, J., JOHNSON, H., Synthesis and Study of Yttrilite, *American Mineralogist*, vol. 53, pp. 1940-8, 1968.
- [12] BECERRO, A. I., ESCUDERO, A., Revision of the crystallographic data of polymorphic  $Y_2Si_2O_7$  and  $Y_2SiO_5$  compounds, *Phase Transitions*, vol. 77, pp. 1093-1102, 2004.
- [13] J, F., Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type  $R.E._2Si_2O_7$ , *Journal of the Less Common Metals*, vol. 21, pp. 1-14, 1970.
- [14] MAIER, N., RIXECKER, G., NICKEL, K. G., Formation and stability of Gd, Y, Yb and Lu disilicates and their solid solutions, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 1630-1635, 2006.
- [15] BECERRO, A. I., NARANJO, M., PERDIGON, A. C., *et al.*, Hydrothermal chemistry of silicates: Low-temperature synthesis of  $\gamma$ -yttrium disilicate, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, pp. 1592-1594, 2003.
- [16] DIAZ, M., GARCIA-CANO, I., MELLO-CASTANHO, S., *et al.*, Synthesis of nanocrystalline yttrium disilicate powder by a sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 289, pp. 151-154, 2001.
- [17] KIM, J. M., LEE, H. J., KIM, K. P., *et al.*, Optical Characteristics of Polymorphic  $Y_{(2-x)}Si_2O_7:Eu_{(x)}^{3+}$  Crystal for Lamp Application, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 155, pp. E189-E192, 2008.
- [18] LV, Y. Z., ZHANG, Y. H., LI, C. P., *et al.*, Temperature-dependent photoluminescence of ZnO nanorods prepared by a simple solution route, *Journal of Luminescence*, vol. 122, pp. 816-818, 2007.
- [19] 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.
- [20] PARMENTIER, J., BODART, P. R., AUDOIN, L., *et al.*, Phase transformations in gel-derived and mixed-powder-derived yttrium disilicate,  $Y_2Si_2O_7$ , by X-ray diffraction and Si-29 MAS NMR, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 149, pp. 16-20, 2000.
- [21] MOYA, J. S., DIAZ, M., SERNA, C. J., *et al.*, Formation of nanocrystalline yttrium disilicate powder by an oxalate gel method, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, pp. 1381-1384, 1998.
- [22] 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.
- [23] OXFORD, "Powder Diffraction File (PDF): 38-440," in *Crystallographica Search-Match*, ed: Oxford Cryosystems, 1996-2004.