

## Obtenção de membranas porosas à base de terras raras por processamento coloidal

S.C. Santos, S.R.H. Mello-Castanho

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CCTM  
Av. Lineu Prestes 2242 – Cidade Universitária – 05508000– São Paulo – SP,  
Brasil

silascs@ipen.br, srmello@ipen.br

### RESUMO

*Membranas porosas à base de um concentrado de terras- ítria (CtrY) foram obtidas pelo método de réplica. O comportamento reológico das suspensões de CtrY com 25%vol foi avaliado pelas curvas de fluxo com intervalo de velocidade de cisalhamento entre 0-1000s<sup>-1</sup> em função da concentração do aditivo carboximetilcelulose (CMC). Uma tela de nylon- algodão (TNA) foi selecionada como estrutura de réplica. As telas impregnadas foram submetidas a um tratamento térmico controlado para eliminar a estrutura de réplica sem fragmentar a fase cerâmica. As peças sinterizadas a 1600°C/15h mantiveram a forma da matriz, sem trincas aparentes e apresentaram boa resistência ao manejo.*

**Palavras chave:** processamento cerâmico, terras raras, reologia, impregnação por réplica, cerâmica porosa.

### INTRODUÇÃO

Os componentes cerâmicos porosos são constituídos por arranjos tridimensionais e apresentam uma estrutura de alta permeabilidade, resistência mecânica e química<sup>[1]</sup>. Em função dessas características são utilizados nas mais diversas aplicações tecnológicas, como filtros para metais fundidos, suportes de catalisadores, sensores químicos, difusores de gás e apresentam também um grande potencial para uso na combustão de fontes alternativas como o biogás<sup>[2-4]</sup>.

Para confecção de componentes cerâmicos porosos, diversas rotas de processamento têm sido apresentadas, sendo a técnica de réplica uma das

mais utilizadas. Este processo consiste nas seguintes etapas: recobrimento da matriz por uma suspensão cerâmica, retirada do excesso de suspensão, secagem ao ar e tratamento térmico para remoção da estrutura matriz e consolidação da fase cerâmica<sup>[5-7]</sup>.

Uma das etapas mais importantes do processo de réplica é a preparação das suspensões cerâmicas com características adequadas para o recobrimento da estrutura matriz. Sendo fundamental o conhecimento e controle da estabilidade das suspensões. O objetivo deste trabalho é adequar a reologia das suspensões de concentrado de terras raras-íttria para confecção de membranas porosas pelo método de réplica utilizando tela mista de nylon-algodão como matriz.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste trabalho foi utilizado um concentrado de terras raras - ítria (CtrY) de origem nacional (Nuclemon - Nuclebrás de Monazita e Associados Ltda).

Para reduzir o tamanho dos possíveis agregados de partículas presentes no material, os pós de CtrY foram submetidos a moagem por um período de 3 horas, utilizando-se as condições definidas em estudo anterior<sup>[4]</sup>.

Os pós de CtrY foram caracterizados determinando-se: distribuição granulométrica de partículas (CILAS, modelo 1064); área de superfície específica pelo método BET (Micromeritics, modelo ASAP2010 - USA) e composição química, por fluorescência de raios-X (Rigaku, modelo RIX 3000 - Japão).

As suspensões foram preparadas utilizando-se as condições de estabilidade previamente estudadas e definidas<sup>[4]</sup> ( pH 10, 1% em massa de poliacrilato de amônio - PAA), fixando-se a concentração de sólidos em 25%vol. Neste estudo avaliou-se o comportamento reológico das suspensões de CtrY em função da concentração do ligante carboximetilcelulose (CMC). Em todos os ensaios as suspensões foram desagregadas em um dispersor de alto cisalhamento (Quimis, Q-252-K18) por 3 minutos para quebra de eventuais aglomerados. A homogeneização ocorreu num agitador mecânico (Heidolph, modelo RZR1) por 30 minutos. O estudo reológico das suspensões aquosas foi

realizado utilizando-se o reômetro (HAAKE RS600®, Alemanha), com sensor duplo cone.

As propriedades das curvas de fluxo foram analisadas em função das condições de tensão e velocidade de cisalhamento, utilizando-se o método de Controle de velocidade de cisalhamento ("Controlled Rate" - CR). A caracterização reológica das suspensões foi realizada comparando-se as curvas de fluxo com os modelos reológicos. A etapa de trabalho (CR) consistiu em três fases: ( $F_1$ ) curva de subida, ( $F_2$ ) patamar e ( $F_3$ ) curva de descida. Para cada fase (F) foram medidos 200 pontos.

Como matriz de réplica utilizou-se tela mista de nylon-algodão (TNA). As matrizes TNA foram impregnadas com a suspensão de CtrY otimizada. Uma vez eliminado o excesso de suspensão, as réplicas impregnadas foram secas ao ar durante 24 horas e posteriormente submetidas a tratamento térmico.

As TNAs foram submetidas à análise termogravimétrica (ATG), onde se determinou as condições básicas para tratamento térmico das réplicas à verde. Para este estudo utilizou-se uma mufla (até 1100°C, EDG 3000) e um forno vertical (até 1750°C, Lindberg/Blue M).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O CtrY como recebido, apresentou o comportamento de moagem em função do tempo ilustrado na Figura 1, onde se observa que o tempo de 3 horas foi eficiente para desagregar as partículas, diminuindo o diâmetro médio em aproximadamente 38% ( $d_{50}=4,14\mu\text{m}$  para  $d_{50}=1,57\mu\text{m}$ ), resultando num aumento da área de superfície específica de 20,45  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  para 37,62  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Porém, ao se calcular o fator de aglomeração (Fag) para ambos os casos (0h e 3h), verifica-se que os valores estão bem maiores que 1, ou seja, as partículas apresentam-se aglomeradas (Tabela 1).

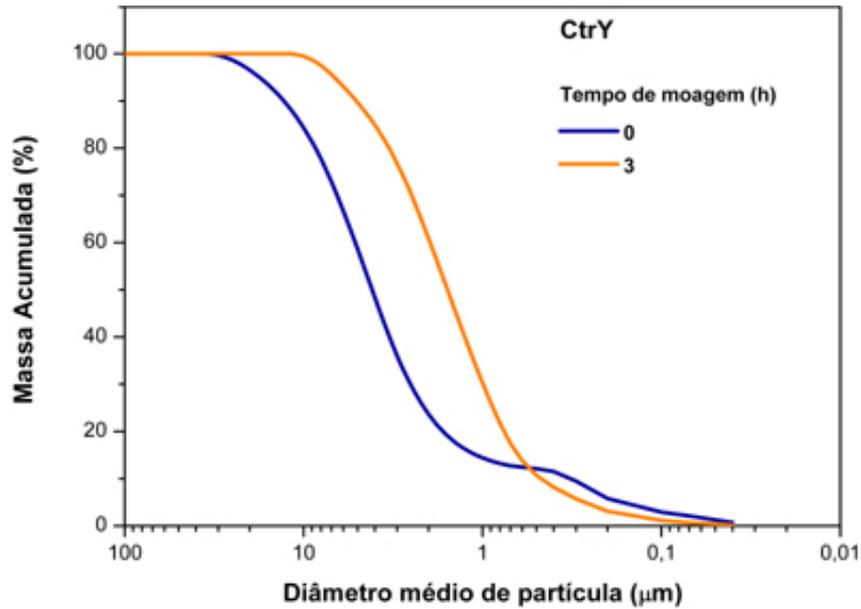


Figura 1 - Curvas de distribuição de tamanho de partículas de CtrY em função do tempo de moagem.

Tabela 1 -Valores de BET e tamanho médio de partículas ( $\varnothing_m$ ) medido e calculado para os pós de CtrY antes e depois de moídos

Caracterização		Tempo de moagem (h)	
		0	3
BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		20,45	37,62
$\varnothing_m$ (µm)	Medido	4,14	1,57
	Calculado	0,048	0,025
F <sub>ag</sub>		86,25	62,80

O resultado da análise química do CtrY apresentado na Tabela 2 mostra que este é um concentrado de terras raras contendo respectivamente Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (56,6%), seguido dos óxidos de Dy (19,4%), Er (6,4%) e demais terras raras em menores proporções (8,3%). Devido aos seus constituintes, este concentrado apresenta-se como potencial insumo para aplicações ópticas.

Tabela 2 - Composição química do CtrY por FRX (%massa)

	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,6 ± 0,1
<b>Demais constituintes</b>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,4 ± 0,5
	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 ± 0,1
	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,1 ± 0,4
	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1 ± 0,1
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0 ± 0,2
	Outros	8,3 ± 0,1

A influência da concentração do ligante CMC (% em massa) no comportamento reológico das suspensões de CtrY foi avaliada pelas curvas de fluxo (Figura 2). Nota-se que a adição de 0,5% de CMC é suficiente para aumentar significativamente a resistência ao fluxo em função da taxa de cisalhamento. Fixando-se a velocidade de cisalhamento a  $1000\text{s}^{-1}$ , observa-se na Figura 2 que a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) variou de 15Pa (0% de CMC) a 200Pa. Quando se utilizou a concentração de 0,7% de CMC, observou-se que a mesma tensão de cisalhamento aumentou de 200Pa para 350Pa, isto indica que as partículas estão muito aglomeradas em função da maior concentração do ligante CMC. Suspensões nestas condições não são adequadas para o processo de impregnação, pois tendem a não aderir uniformemente a matriz de réplica, ou fechar as cavidades da mesma. Nestas condições, a suspensão com 0,5% de CMC foi selecionada para os ensaios de impregnação. Comparando-se o comportamento de fluxo das suspensões avaliadas com os modelos reológicos conhecidos, a curva de 0% de CMC correspondeu ao modelo Newtoniano e as demais se ajustaram ao modelo Casson Linear<sup>[8]</sup>.

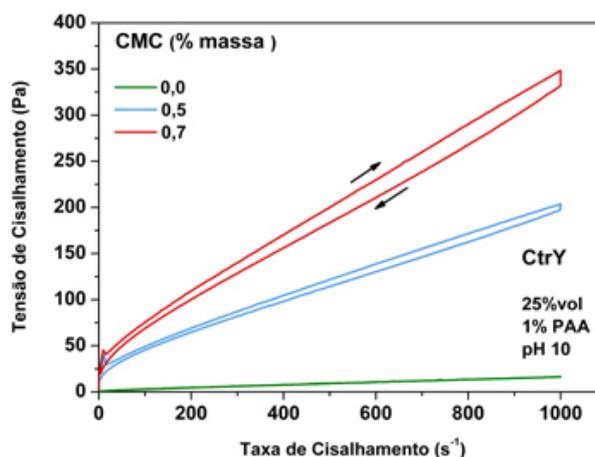


Figura 2 - Curvas de fluxo das suspensões aquosas de CtrY com 25%vol e 0-0,7% em massa de CMC.

Pela análise termogravimétrica (ATG) realizada para a amostra TNA (Figura 3), nota-se que até a temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$  ocorre uma pequena perda de massa (<4%). A partir desta temperatura até aproximadamente  $350^{\circ}\text{C}$  ocorre uma expressiva perda de massa em torno de 77%, onde o processo de

decomposição continua até a temperatura de 650°C. De acordo este resultado, definiu-se a seguinte condição de tratamento térmico (temperatura/patamar) para as amostras de TNA impregnadas: 250°C/12h; 350°C/6h; 800°C/6h; 1500°C/15h com velocidade de aquecimento de 1°C/min.

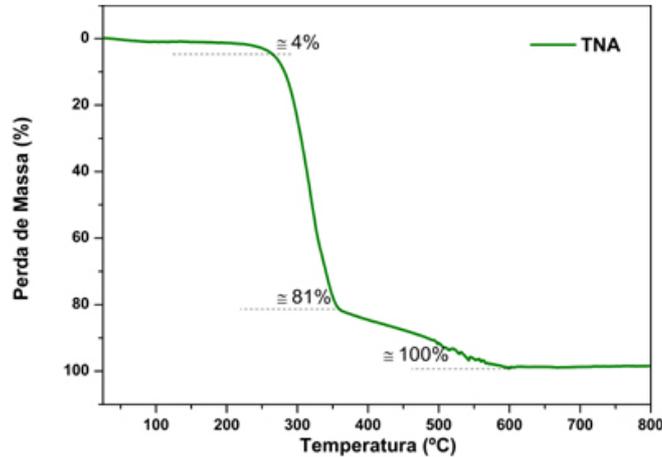


Figura 3 - Análise termogravimétrica da matriz TNA (10°C/min, em ar)

A suspensão selecionada para impregnação apresentou boa adesão a superfície da matriz TNA, formando uma espessa camada de material cerâmico sem fechar os poros da mesma. Na Figura 4 é apresentado uma fotografia da amostra TNA sinterizada à 1600°C/15h. Observa-se que a peça manteve a forma da matriz orgânica, sem trincas aparentes e adequada resistência ao manejo.

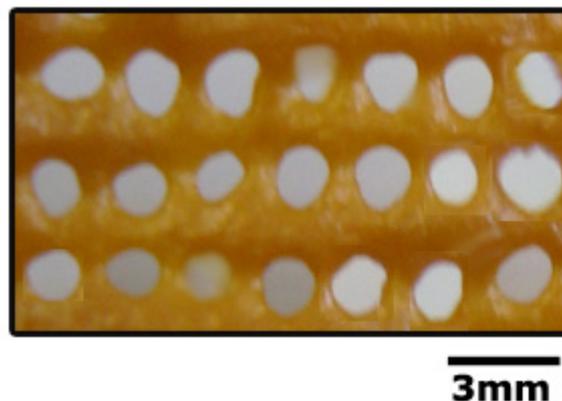


Figura 4 - Membrana porosa de CtrY sinterizada a 1600°C/ 15h.

## CONCLUSÕES

Membranas porosas de concentrado de terras raras-ítria (CtrY) foram confeccionadas por réplica, a partir de suspensões coloidais e uma tela mista de nylon-algodão como matriz. Suspensões com 25%vol de CtrY, 1% em massa de PAA, pH 10 e 0,5% em massa de CMC mostraram -se adequadas para o processo de réplica. As amostras sinterizadas a 1600°C/15h apresentaram a mesma morfologia da matriz, sem trincas aparentes e adequada resistência ao manejo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp e ao CNPq. Em particular à Capes pela bolsa de mestrado do aluno Silas Cardoso dos Santos.

### Rare earth porous membranes by colloidal processing

#### ABSTRACT

Rare earth porous membranes were manufactured by colloidal processing and impregnation method. Ceramic suspensions based on yttria - rare earth concentrate (CtrY) with 25vol% were prepared. The rheological behavior of ceramic suspensions as function of binder concentration was evaluated by flow curves with shearing rate interval from 0 to 1000s<sup>-1</sup>. A nylon-cotton netting (TNA) was selected as template. Impregnated TNA templates were subjected to a careful thermal treatment seeing that burning off the organic template could induce sensible residual stress and disrupting the ceramic structure. Sintering at 1600°C/15h the morphology of membranes were like TNA templates and presented a good handle strength.

**Key words:** *ceramic processing, rare earth, rheology, impregnation method, porous ceramic.*

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] STUART, A. R., *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: A review. ***Journal of the American Ceramic Society***. v. 89, pp. 1771-1789, 2006.
- [2] WOOD, S.; HARRIS, A. T. Porous burners for lean-burn applications. ***Progress in Energy and Combustion Science***. v. 34, pp. 667-684, 2008.
- [3] GOMEZ, S. Y., *et al.* ZrO<sub>2</sub> foams for porous radiant burners. ***Journal of Materials Science***. v. 44, pp. 3466-3471, 2009.
- [4] SANTOS, S. C. D. Processamento coloidal de componentes cerâmicos para queimadores de gás. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010.
- [5] LUYTEN, J., *et al.* Different methods to synthesize ceramic foams. ***Journal of the European Ceramic Society***. v. 29, pp. 829-832, 2009.
- [6] MONTANARO, L., *et al.* Ceramic foams by powder processing. ***Journal of the European Ceramic Society***. v. 18, pp. 1339-1350, 1998.
- [7] NOR, M. A. A. M., *et al.* Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method. ***Journal of Materials Processing Technology***. v. 207, pp. 235-239, 2008.
- [8] BOTELLA, R. M. *Reología de suspensiones cerámicas*, 2005.