

SÍNTESE DE PÓS DE Y-TZP POR COPRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO

J. M. Matsui, A. Arata, W. K. Yoshito, V. Ussui, N. B. de Lima, D. R. R. Lazar
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo
jefersonmatsui@gmail.com

RESUMO

Métodos químicos permitem a síntese de pós de Y-TZP de dimensões nanométricas, cuja microestrutura da cerâmica sinterizada é constituída por grãos submicrométricos e quimicamente homogêneos. Por sua vez, a aplicação de aquecimento e pressão autógena durante a síntese pode dar início à cristalização do pó, reduzindo a temperatura de calcinação ou até mesmo tornando desnecessária essa etapa de processo. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar as etapas de síntese de pós de Y-TZP pela rota de coprecipitação de hidróxidos, associada ao tratamento solvotérmico em meio de butanol, com e sem a presença do surfactante CTAB - brometo de hexadeciltrimetilamonio. A calcinação dos pós foi realizada à 600°C e 800°C por uma hora. A eficiência do processo desenvolvido foi verificada pela avaliação das características físicas dos pós obtidos (granulometria, área de superfície específica, estado de aglomeração e estrutura cristalina). Os resultados obtidos indicaram o início de cristalização dos pós após o tratamento solvotérmico. Os maiores valores de área superficial específica (80 m².g⁻¹) foram obtidos para os grupos submetidos ao tratamento solvotérmico e calcinados à 600°C, independentemente da presença de CTAB.

Palavras-Chave: Y-TZP, coprecipitação, tratamento solvotérmico, CTAB.

INTRODUÇÃO

A adição de óxidos como o de ítrio à zircônia permite estabilizar as fases tetragonal e cúbica ¹. A zircônia tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP) apresenta excelente biocompatibilidade e boa resistência ao desgaste, com a vantagem de apresentar maior resistência à fratura devido à transformação da fase tetragonal para monoclinica (t→m) que, acompanhada por aumento de volume da ordem de 4%, provoca a formação de microtrincas, responsável pelo reforço mecânico ¹.

A técnica utilizada para obtenção dos pós tem grande influência na definição da microestrutura da cerâmica. Técnicas químicas como a coprecipitação de hidróxidos tem como vantagem a obtenção de pós nanométricos quimicamente homogêneos e o baixo custo^{2,3}. A utilização de surfactantes permite a produção de pós fracamente aglomerados com estrutura mesoporosa ordenada⁴. A destilação azeotrópica com butanol é adequada para redução das forças de aglomeração das partículas constituintes dos pós⁵. Por sua vez, o tratamento solvotérmico possibilita a cristalização dos pós em baixas temperaturas⁶.

O objetivo deste estudo foi analisar a influência das etapas de síntese de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP) nas características dos pós resultantes. A rota adotada foi a coprecipitação de hidróxidos, associada ao tratamento solvotérmico em meio de butanol, com e sem a presença do surfactante CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamonio).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP) foram preparados por coprecipitação de hidróxidos em meio de hidróxido de amônio de concentração 7 molar, sob agitação, com e sem o surfactante CTAB (relação molar Metais/CTAB = 2). Empregou-se como matérias-primas a solução de oxicloreto de zircônio (99,5% de pureza), cloreto de ítrio (99,9% de pureza) e surfactante CTAB. O gel obtido foi filtrado e submetido a etapas de lavagem com água, etanol e butanol, respectivamente. O tratamento do precipitado com butanol foi realizado por destilação azeotrópica (DA) ou tratamento solvotérmico (SO) à 150°C por 16 horas (Parr Instruments, 4566 Mini Reactor). A calcinação foi realizada à 600 °C ou 800 °C por 1 hora e a moagem em meio alcoólico em moinho de alta energia por 12 horas. Os precipitados secos foram caracterizados por análise termogravimétrica e por difração de raios X. A caracterização física dos pós calcinados e moídos foi realizada empregando-se as técnicas de *Adsorção gasosa* (BET, Nova, 1000), *Espalhamento de feixes laser* (Cilas granulometer, Cilas, 1064), *Difração de raios X (DRX, Rigaku, MultiFlex)* e *Microscopia eletrônica de varredura* (MEV, Jeol, JCM-6000).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

No intuito de determinar a melhor faixa de temperatura de calcinação dos pós foi realizada a análise termogravimétrica dos coprecipitados secos após destilação azeotrópica (DA) e tratamento solvotérmico (SO). Os resultados obtidos (Fig. 1) indicam que até 150°C a perda de massa é cerca de 25% para amostra Y-TZP+DA, e de 5 a 10% para as amostras Y-TZP+CTAB+DA, YTZP+SO e YTZP+CTAB+SO. Essa perda provavelmente está relacionada à evaporação água e solvente residual que estavam presentes nos pós, e não foram totalmente evaporados durante a permanência na estufa. Entre 150 e 600° C, as amostras começam a perder massa de forma gradual, devido à liberação do material orgânico e liberação de grupos hidroxilas referentes à formação dos óxidos. À aproximadamente 550°C não é observada perda de massa, justificando a seleção da temperatura de 600°C como ponto inicial da calcinação das amostras.

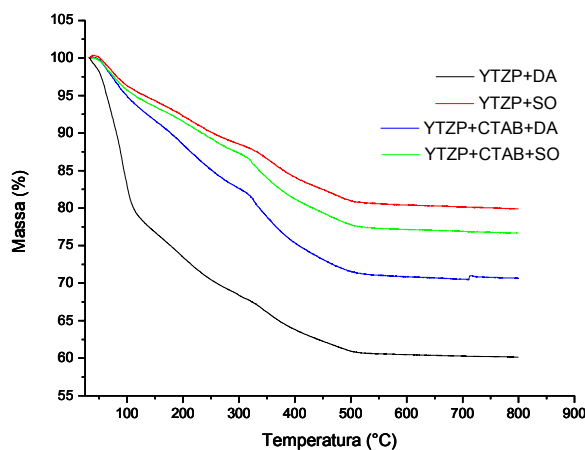


Figura 1: Curvas de perda de massa, em função da temperatura, dos precipitados secos de zircônia e ítria, submetidos à destilação azeotrópica (DA) e tratamento solvotérmico (SO), preparados sem e com a presença de CTAB.

Os valores de área superficial específica dos pós calcinados são apresentados na Tabela 1. O maior valor para área específica foi encontrado no grupo YTZP+SO+600 (79,58 m²/g) indicando menor tamanho de partícula do pó. O menor valor foi de 39,8 m²/g no grupo YTZP+CTAB+SO+800. Foi possível observar neste presente estudo a eficácia do tratamento solvotérmico nas amostras de Y-TZP em relação às amostras submetidas à destilação azeotrópica. Em relação à adição de CTAB, esperava-se que houvesse

aumento da área superficial com adição deste surfactante. Esse resultado provavelmente é consequência da destruição da estrutura mesoporosa durante a etapa de tratamento térmico. A utilização de uma rampa de aquecimento mais lenta e um patamar em menor temperatura de calcinação pode solucionar este problema ⁴.

Tabela1: Valores de área superficial específica dos pós cerâmicos Y-TZP.

Grupo experimental	Área superficial específica (m ² /g)	Grupo Experimental	Área superficial específica (m ² /g)
YTZP+DA+600	55,8	YTZP+CTAB+DA+600	54,5
YTZP+DA+800	57,7	YTZP+ CTAB+DA+800	44,3
YTZP+SO+600	79,6	YTZP+ CTAB+SO+600	63,0
YTZP+SO+800	43,6	YTZP+ CTAB+SO+800	39,8

As curvas de distribuição granulométrica do grupo Y-TZP (Fig.2) indicam que os pós encontram-se na forma de aglomerados com tamanho na faixa de 0,5 a 60 µm e distribuição bimodal, sendo que o tamanho médio dos aglomerados situa-se entre 1 e 3 µm. O maior diâmetro médio nos grupos submetidos à calcinação à 600°C, comparativamente à calcinação à 800°C, deve-se, provavelmente à menor força de atração entre as partículas de pós que constituem os aglomerados. Por sua vez, as amostras com adição de surfactante CTAB apresentaram valores de diâmetros menores em comparação ao grupo sem presença de CTAB. Provavelmente a presença do CTAB favoreceu uma melhor dispersão das partículas.

Na Fig. 3 são apresentados os difratogramas dos pós Y-TZP antes da calcinação dos pós. As amostras submetidas à destilação azeotrópica (DA) apresentaram características de material amorfo. Para os grupos submetidos ao tratamento solvotérmico foi observado o surgimento de um único pico de difração em dois theta próximo a 30°, indicativo do início de cristalização da zircônia. Assim, o tratamento solvotérmico pode ter iniciado a formação das estruturas cristalinas, permitindo a calcinação em menor temperatura.

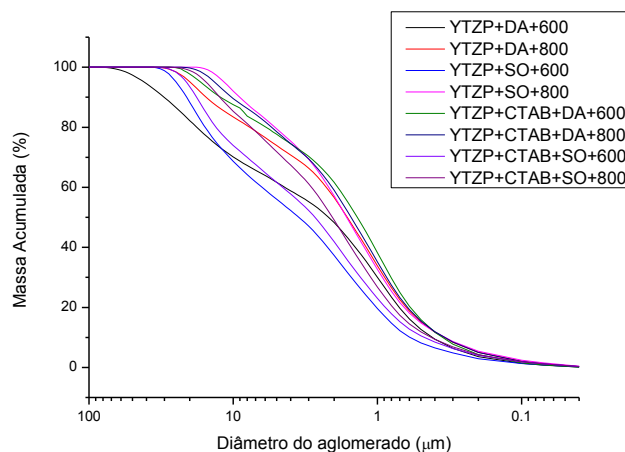


Figura 2: Distribuição do tamanho de aglomerados dos pós cerâmicos Y-TZP, após calcinação.

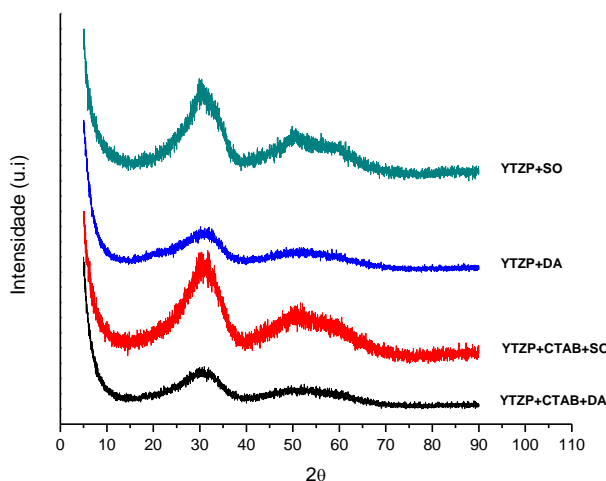


Figura 3: Difratogramas dos precipitados secos de zircônia e ítria, submetidos à destilação azeotrópica (DA) e tratamento solvotérmico (SO), preparados sem e com a presença de CTAB

Os picos apresentados no difratogramas dos pós calcinados nas temperaturas de 600°C e 800°C (Fig.4) são, em sua maioria, picos cristalinos do óxido de zircônio, embora é possível observar a fase monoclinica no ângulo de 28°, em menor concentração. Como já observado por Szepesi et. al., 2011⁷, os resultados de DRX são ambíguos para diferenciar as fases tetragonal e cúbica. Os difratogramas obtidos apresentaram semelhança entre si, independente da presença de CTAB, tratamento do pó por destilação azeotrópica ou tratamento solvotérmico.

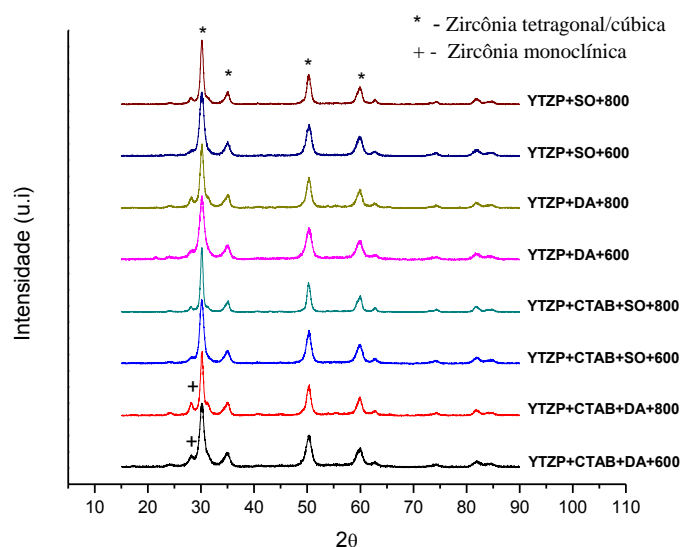


Figura 4: Difratomogramas dos pós cerâmicos Y-TZP, após calcinação.

Conforme observado pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Fig.5), os pós Y-TZP calcinados são constituídos por aglomerados de dimensões micrométricas, formados por partículas de nanométricas, confirmando os resultados de área superficial e de distribuição granulométrica. Essas imagens indicam também que o emprego do surfactante CTAB promove uma melhor dispersão dos pós, resultado da diminuição das forças de atração entre as partículas. A análise desses materiais em microscópio de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) permitirá uma melhor avaliação das partículas que constituem esses aglomerados.

CONCLUSÃO

A rota de coprecipitação de hidróxidos mistos em meio amoniacal, avaliada neste trabalho, mostrou-se adequada para obtenção de pós à base de zircônia de elevada área superficial, cujos aglomerados de tamanho micrométrico são formados por partículas nanométricas. O uso do surfactante CTAB durante a síntese favorece a dispersão dos aglomerados formados, embora não tenha propiciado o aumento da área superficial dos pós, provavelmente devido à elevada taxa de aquecimento empregada na etapa de calcinação. Durante o tratamento solvotérmico em butanol, inicia-se a cristalização dos pós, mas a

etapa de calcinação é recomendada para completar a formação dos óxidos. Em trabalhos futuros novas condições de calcinação serão avaliadas.

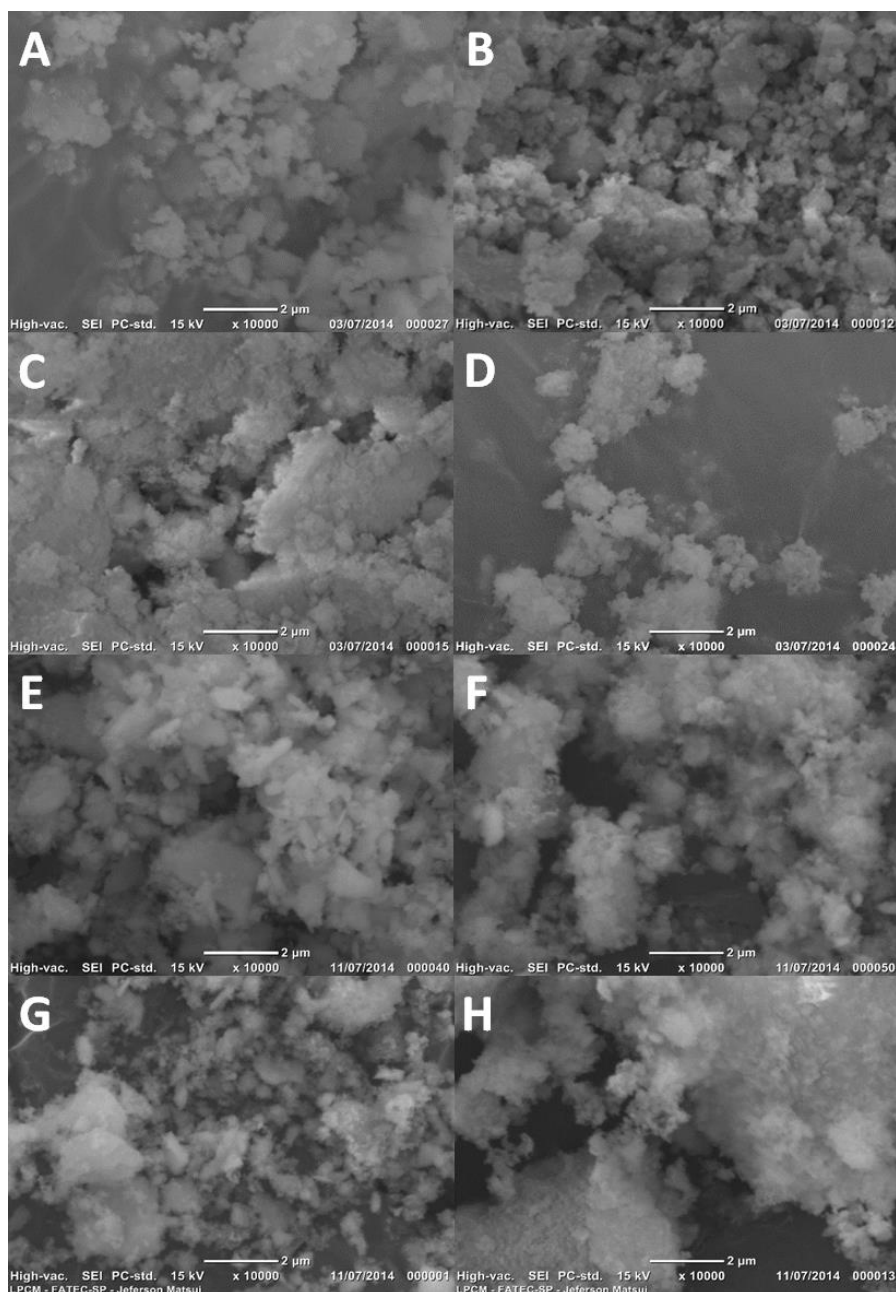


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP: (a)YTZP+DA+600; (b)YTZP+DA+800; (c)YTZP+SO+600; (d)YTZP+SO+800; (e)YTZP+DA+CTAB+600; (f)YTZP+SO+CTAB+600; (g) YTZP+DA+CTAB+800; (h) YTZP+SO+CTAB+800

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, CNPq pelas bolsas concedidas e aos integrantes dos laboratórios de medidas de distribuição granulométrica (Cilas) edifração de raios X do CCTM-IPEN e do laboratório de microscopia eletrônica da FATEC.

REFERÊNCIAS

1. CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 7, p. 1245-1255, 2009.
2. SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.
3. SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 804-874, 2012
4. ZHAO, D.; WAN, Y. The synthesis of mesoporous molecular sieves. In: CEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUTH, F. (Eds) Introduction to zeolite science and practice. Elsevier, p.241-300, 2007.
5. GARCIA, R.H.L.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; MUCCILLO, E.N.S.; LAZAR, D. R. R. Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, p. 747-743, 2009.
6. LI, G. et al. Phase composition controllable preparation of zirconia nanocrystals via solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 532, p. 98-101, ago. 2012.
7. SZEPESI, C. J.; ADAIR, J. H. High yield hydrothermal synthesis of nano-scale zirconia and YTZP. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 4239-4246, 2011.

Y-TZP POWDER SYNTHESIS BY COPRECIPITATION AND SOLVOTHERMAL TREATMENT

ABSTRACT

Chemical methods allow the synthesis of nanometric Y-TZP powders, which microstructure of the sintered ceramic is composed by submicrometric and chemically homogeneous grains. Additionally, the application of heat and autogenous pressure during synthesis may enhance powder crystallization, reducing the calcination temperature or even eliminating this process step. In this sense, the objective of this study was to evaluate the steps of synthesis of Y-TZP powders by coprecipitation of hydroxides, combined with solvothermal treatment using butanol, with and without the presence of CTAB (hexadecyltrimethylammonium bromide) surfactant. Powder calcination was performed at 600 ° C and 800 ° C for one hour. The efficiency of the developed process was verified by the evaluation of physical characteristics of the powders (particle size, specific surface area, agglomeration state and crystalline structure). The results indicated the crystallization onset of the powders after the solvothermal treatment. The highest values of specific surface area (80 m².g⁻¹) were obtained for the groups submitted to solvothermal treatment and calcined at 600°C, regardless of the presence of CTAB.

Key- words: Y-TZP, coprecipitation, solvothermal treatment, CTAB.