

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**  
**TECNOLOGIA EM MATERIAIS**

**JEFERSON MATSUJI MATSUI**

**SÍNTESE DE PÓS À BASE DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR  
COPRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO**

**SÃO PAULO**  
**2014**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**  
**TECNOLOGIA EM MATERIAIS**

**JEFERSON MATSUJI MATSUI**

**SÍNTESE DE PÓS À BASE DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR  
COPRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, como requisito parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Cerâmicos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

**SÃO PAULO**

**2014**

**JEFERSON MATSUJI MATSUI**

**SÍNTESE DE PÓS À BASE DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR  
COPRECIPITAÇÃO E TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, FATEC-SP, como requisito parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Cerâmicos sob orientação do Prof.<sup>a</sup> Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Data da aprovação: 22 / 07 / 2014

Aprovado pela banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar – IPEN (Orientadora)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Vanessa Duarte Del Cacho – FATEC-SP

---

Prof. Me. Newton Haruo Saito – FATEC-SP

*À minha mãe, pelo apoio, pelo incentivo,  
pela paciência e pelo sonho.*

*À família e amigos pela condição de  
despertar os momentos mais alegres por  
toda essa caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar pela confiança e pela paciência na orientação demonstrados durante todo o trabalho.

À Me. Anelyse Arata por toda a amizade, generosidade, competência, trabalho e dedicação durante a realização dessa monografia.

À minha mãe pela dedicação, apoio, confiança e paciência durante todo o meu processo educacional.

Aos professores da ênfase em cerâmicos Davinson, Newton e Vanessa, pela contribuição, pelo empenho de ministrar o melhor conteúdo para a formação acadêmica.

Aos Professores Kurata, Lilian, Juan, Sônia, Eduardo, Norba, Denise, Marcio e os demais professores que passaram durante toda graduação, além de contribuírem e ajudarem, pelos esforços ou palavras de incentivo.

Ao CCTM - IPEN, que proporcionou toda infraestrutura para a realização desse projeto.

Aos colaboradores do Laboratório de Insumos, Guilherme, Kenji, Ussui e Sandra, pela realização das análises por BET e também pela ajuda e ensinamentos durante todo o projeto.

Aos colaboradores do Laboratório de Difração de Raios X, Nelson, Renê, Caroline, Gleicy, pela realização das análises das amostras por DRX.

Aos colaboradores do Laboratório de Vidros e Compósitos, Martinelli, Ana Paulo, Juliana e Marilene, pela realização das amostras por CILAS.

Aos colaboradores do LPCM – FATEC-SP, Silvano, José Augusto, pela realização das imagens de Microscopia eletrônica de varredura.

Aos grandes amigos Caroline, Yasmin, Mariana, Almir, André, Alexandre, Eric, Rodolfo, Juliana, Tiago e Roberto, sempre apoiando e incentivando nas alegrias e tristezas durante toda a jornada universitária.

Aos colegas do curso de Materiais e outros cursos da FATEC-SP, que em diversos momentos contribuíram de alguma forma positiva.

Ao grupo denominado “INERAS”, que são mais do que amigos, é uma grande família.

Ao time “Primos do Kazu”, sem eles não teria a minha diversão esportiva aos domingos.

À toda minha família, que soube me proporcionar alegrias e felicidades durante todos esses anos.

A todos que participaram diretamente ou indiretamente, para realização deste trabalho ou durante a graduação, MUITO OBRIGADO!! Ou como seria nos Ineras “OOBRIGADO”.

*“A imaginação é mais importante que conhecimento. Conhecimento é limitado. A imaginação circunda o mundo.”*

**- Albert Einstein**

## RESUMO

A zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP) possui o conjunto de propriedades favoráveis para sua utilização biomédica principalmente no quesito resistência mecânica. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar as etapas de síntese de pós à base 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 hexadeciltrimetilamônio. Foram preparadas amostras de Y-TZP sem e com adição de 20% em massa de alumina, devido à importância desse aditivo na minimização da degradação da fase tetragonal, em meio fisiológico, das cerâmicas odontológicas e ortopédicas de Y-TZP. A calcinação dos pós foi realizada a 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 foram 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> obtidos para os grupos submetidos ao tratamento solvotérmico e calcinados à 600°C, independentemente da presença de CTAB.

Palavras Chave: Coprecipitação, Tratamento Solvotérmico, CTAB.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS DO TRABALHO .....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA .	17
3.1.1. OCORRÊNCIAS DO ELEMENTO ZIRCÔNIO NA NATUREZA .....	17
3.1.2. TRANSFORMAÇÃO DE FASE DA ZIRCÔNIA ( $ZrO_2$ ).....	17
3.1.3. ESTABILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA .....	18
3.1.4. APLICAÇÃO DA ZIRCÔNIA NA ÁREA MÉDICA .....	21
3.1.5. DEGRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA .....	22
3.2. SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS .....	23
3.2.1. O MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO .....	25
3.2.2. O USO DE SURFACTANTES .....	25
3.2.3. TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO .....	26
4. METODOLOGIA .....	28
4.1. REAGENTES UTILIZADOS.....	28
4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	28
4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	34
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	34
5.1.1. ANÁLISE POR TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	34
5.1.2. ANÁLISE POR ADSORÇÃO GASOSA PARA MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA (BET) .....	36
5.1.3. ANÁLISE POR ESPALHAMENTO DE FEIXES DE LASER (CILAS)	37
5.1.4. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	39
5.1.5. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	42
6. CONCLUSÃO .....	47
7. TRABALHOS FUTUROS .....	48
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formas polimórficas da zircônia (BIRRER, 2009).....	18
Figura 2: Diagrama de fase do sistema zircônia - ítria (NETTLESHIP; STEVENS, 1987). ....	20
Figura 3: Transformação induzida por tensão iniciada quando uma trinca começa a se propagar na estrutura cerâmica (Fonte modificada PICONI; MACCAURO, 1999) .....	21
Figura 4: Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção de cerâmicas Y-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	29
Figura 5: Aparato experimental empregado no processo de coprecipitação (GARCIA, R.H.L., 2007) .....	30
Figura 6: Destilador .....	30
Figura 7: Reator Pressurizado (Parr Instruments, 4566 Mini Reactor).....	30
Figura 8: Moinho de alta energia (Diacti) .....	30
Figura 9: BET (Quantachrome, Nova 1000).....	32
Figura 10: Cilas granulometer (Cilas, 1064).....	32
Figura 11: DRX (Philips, XL30). ....	33
Figura 12: MEV (Jeol, JCM-6000) .....	33
Figura 13: Curvas de perda de massa, em função da temperatura, dos precipitados secos do grupo Y-TZP. ....	35
Figura 14: Curvas de perda de massa, em função da temperatura, dos precipitados secos do grupo Y-TZP/20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	35
Figura 15: Distribuição do tamanho de aglomerados dos pós dos grupos Y- TZP. ....	38
Figura 16: Distribuição do tamanho de aglomerados dos pós do grupo Y- TZP/20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	39
Figura 17: Difrátogramas dos grupos YTZP pré calcinação.....	40
Figura 18: Difrátogramas dos grupos YTZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pré calcinação.....	40
Figura 19: Difrátogramas dos grupos YTZP pós calcinação. ....	41
Figura 20: Difrátogramas dos grupos YTZP/20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pós calcinação.....	42
Figura 21: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, submetidos a destilação azeotrópica e calcinação a 600 e 800°C.....	43
Figura 22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, submetidos a tratamento solvotérmico e calcinação a 600 e 800°C. ....	44
Figura 23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, sintetizadas com CTAB e calcinadas a 600°C. ....	45
Figura 24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, sintetizadas com CTAB e calcinadas a 800°C. ....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre os principais métodos de preparação de pós precursores de óxidos cerâmicos (YAMAGATA, 2004).....	24
Tabela 2: Codificação dos experimentos e respectivas condições de síntese .	31
Tabela 3: Valores de área específica, determinados por análises de adsorção gasosa, dos pós cerâmicos de Y-TZP.....	36
Tabela 4: Valores de área específica, determinados por análises de adsorção gasosa, dos pós cerâmicos de Y-TZP/20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	37
Tabela 5: Tamanho dos aglomerados dos pós do grupo Y-TZP.....	38
Tabela 6: Tamanho dos aglomerados dos pós do grupo Y-TZP/20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$	= Alumina ou óxido de alumínio
$\text{AlCl}_3$	= Cloreto de alumínio
ATZ	= Zircônia estabilizada reforçada por alumina
CTAB	= Brometo de hexadeciltrimetilamônio
DA	= Destilação azeotrópica
DRX	= Difração de raios-X
$\text{HfO}_2$	= Óxido de háfnio
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura
$\text{NH}_4\text{OH}$	= Hidróxido de Amônio
SO	= Tratamento solvotérmico
Y	= Ítrio
$\text{Y}_2\text{O}_3$	= Ítria ou óxido de ítrio
$\text{YCl}_3$	= Cloreto de ítrio
Y-TZP	= Zircônia tetragonal estabilizada por ítria
Zr	= Zircônio
$\text{ZrO}_2$	= Zircônia ou óxido de zircônio

## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas à base de zircônia possibilitam um grande número de aplicações tecnológicas devido à excelente combinação das suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Tradicionalmente empregadas como refratários, pigmentos e abrasivos na indústria cerâmica convencional, esses materiais também têm sido utilizados como cerâmica estrutural, biomateriais e eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio e em células a combustível de alta temperatura. Esta vasta gama de aplicações é alcançada pela adição de óxidos que permitem estabilizar as fases tetragonal e cúbica da zircônia, evitando a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica tetragonal → monoclínica (STEVENS 1986; ANDREWS, FERBER, & LARA-CURZIO, 2002; CHEVALIER & GREMILLARD, 2009; CHEVALIER, 2006; GOGOTSI et al., 2010; HANNINK, KELLY, & MUDDLE, 2004; KELLY & DENRY, 2008; SCOTT, 1975; WINCEWICZ & COOPER, 2005).

De uma maneira geral, a zircônia tetragonal policristalina (*tetragonal zirconia polycrystals – TZP*) é um material adequado para aplicações com alta solicitação mecânica e condições extremas de desgaste, pois apresenta valores relativamente elevados de tenacidade à fratura, resistência mecânica e à abrasão, decorrentes do mecanismo de reforço por transformação de fase. A zircônia parcialmente estabilizada (*partially stabilized zirconia – PSZ*) é empregada, principalmente, como refratário devido às boas resistências ao choque térmico e a ataques químicos. A zircônia estabilizada na fase cúbica (*cubic stabilized zirconia – CSZ*), por sua vez, é utilizada como eletrólito sólido por apresentar condutividade iônica elevada, resultante da formação de vacâncias de oxigênio no processo de estabilização com cátions di e trivalentes (STEVENS, 1986; SCOTT, 1975).

A ítria é considerada um dos dopantes mais efetivos para estabilização da zircônia. Este fato deve-se à sua extensa faixa de solubilidade nas estruturas tetragonal e cúbica. Além disso, a transformação eutetóide, à baixa temperatura

no campo tetragonal, possibilita a retenção desta fase, à temperatura ambiente, quando a microestrutura é controlada (SCOTT, 1975).

A aplicação de cerâmicas à base de zircônia na área médica iniciou-se em 1985, como prótese de quadril (HALLAB et al, 2004; CHRISTEL et al., 1988), dez anos após a descoberta, por Garvie et al.(GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975), do mecanismo de reforço por transformação de fases. A zircônia 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 que, acompanhada por aumento de volume da ordem de 4%, provoca a formação de microtrincas, responsável pelo reforço mecânico (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009; CHEVALIER, 2006). Em meio fisiológico, no entanto, esta transformação pode ocorrer na superfície do implante quando em função, deteriorando as propriedades mecânicas da cerâmica, fenômeno este conhecido como “envelhecimento”. Em meio aquoso e em temperaturas elevadas (200-300°C), condições estas muitas vezes empregadas em processos de esterilização, a formação para a fase monoclinica é acelerada provocando desintegração catastrófica da peça cerâmica (ARATA, 2012; CHEVALIER; GREMILLARD, 2009; CHEVALIER, 2006; LUGHI; SERGO, 2010).

Considerando-se essas limitações, compósitos à base de alumina e zircônia têm sido desenvolvidos não apenas com o intuito de elevar a tenacidade à fratura em matriz de alumina (CHEVALIER et al., 2011; NEVAREZ-RASCON et al., 2009), mas também para minimizar o envelhecimento “*in vivo*” da zircônia (DEVILLE et al., 2003; FABBRI et al., 2014). Neste caso, duas classes de materiais são consideradas: (a) matriz de alumina com adição de zircônia na forma pura ou estabilizada na fase tetragonal (*ZTA – zirconia toughened alumina*) e (b) matriz de zircônia tetragonal com adição de alumina (*ADZ – alumina dispersed in zirconia*). A adição de alumina em concentração de até 0,05% em massa na Y-TZP também se tem mostrado eficaz para melhorar a resistência à degradação em ambiente úmido por meio do controle do tamanho dos grãos (HALLMANN et al., 2012).

A técnica utilizada para obtenção dos pós tem grande influência na estrutura da cerâmica. Técnicas químicas como a coprecipitação de hidróxidos

mistos a partir de cloretos metálicos tem como vantagem a obtenção de pós nanométricos de microestrutura quimicamente homogêneas. Além disso, o baixo custo para obtenção do pó cerâmico é um grande atrativo para a utilização desta técnica (SEGAL, 1997).

Para melhorar a qualidade do produto obtido a via de síntese é fundamental, condições como a quantidade de dopante e/ou aditivos, temperatura de calcinação, utilização de surfactantes e/ou tratamento solvotérmico do pó podem ajudar a diminuir o gasto energético da produção cerâmica, produzindo pós mais homogêneos e sem aglomerados, melhorando a característica do pó cerâmico (DEMAZEAU, 2008; HOLMBERG, 2004; JULIÁN-LÓPEZ et al., 2012; LI et al., 2012; LIU et al., 2010; SHU; JIAO; CHEN, 2011; YANG et al., 2008; YING, 2006).

## 2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo das etapas de síntese de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (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. Este estudo visa a cristalização dos pós durante o tratamento solvotérmico, evitando a necessidade de calcinação, de forma a aumentar da área de superfície específica dos pós. Para minimizar a degradação da zircônia em ambiente úmido, a adição de alumina também foi considerada. 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).



### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA**

##### **3.1.1. OCORRÊNCIAS DO ELEMENTO ZIRCÔNIO NA NATUREZA**

O zircônio é um metal cinza prateado, que pode ocorrer na tonalidade azul escura, sendo encontrado na forma sólida em seu estado físico. O zircônio faz parte da família IV na tabela periódica (símbolo, Zr). Na crosta terrestre, o zircônio está associado normalmente com o háfnio, com a proporção de 50 para 1. Possui como propriedades elevada resistência à tração, alta dureza, e resistente à corrosão. Sendo um material dúctil e refratário (BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, 2001).

A principal fonte de zircônio é a zirconita (conhecida também como zircão). A zirconita é um silicato de zircônio e possui a fórmula química,  $ZrSiO_4$ , em termos teóricos a composição da zirconita é formada de 67,2% de  $ZrO_2$  e 32,8% de  $SiO_2$ . (BALANÇO MINERAL BRASILEIRO, 2001).

##### **3.1.2. TRANSFORMAÇÃO DE FASE DA ZIRCÔNIA ( $ZrO_2$ )**

O dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) ou zircônia pura apresenta três formas polimórficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Sob pressão atmosférica, a estrutura cristalina monoclinica é a fase estável em temperatura ambiente até cerca de  $1170^{\circ}C$ , a partir da qual ocorre a transformação para estrutura cristalina tetragonal que permanece até à temperatura de aproximadamente  $2370^{\circ}C$ , onde ocorre a transformação para a estrutura cristalina cúbica que se mantém até o ponto de fusão (aproximadamente  $2680^{\circ}C$ ) (Figura 1) (BIRRER, 2009; LAZAR, 2002; SANTOS, 2012).

Uma quarta forma polimórfica da zircônia pura, de estrutura cristalina ortorrômbica, ocorre quando esta é submetida aos efeitos de alta pressão. Entretanto, como a condição não é de uso regular nas etapas de processamentos e aplicações deste material, poucas informações na literatura

estão disponíveis sobre esta forma polimórfica (BIRRER, 2009; LAZAR, 2002).

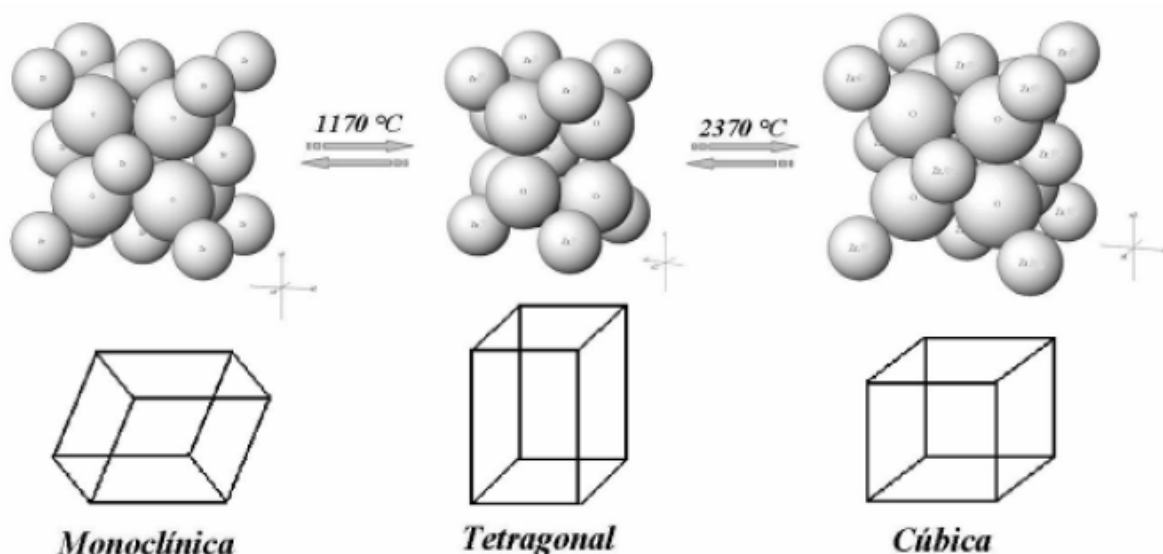


Figura 1: Formas polimórficas da zircônia (BIRRER, 2009).

As mudanças de fase na zircônia pura são reversíveis. A transformação da forma tetragonal para monoclínica é uma transformação martensítica, ou seja, ocorre sem difusão, durante resfriamento do material nas etapas de processamento. Essa transformação de fase, associada com a expansão volumétrica de 3 a 5 %, pode resultar na fratura do material. Por esse motivo, a produção de componentes de zircônia pura não é possível. A transformação tetragonal para monoclínica é influenciada pela temperatura, tamanho de grão, micro e macro trincas no material e também pela concentração de um óxido estabilizador (BIRRER, 2009; LAZAR, 2002; PINHEIRO, 2008; SANTOS, 2012; STEVENS, 1986).

### 3.1.3. ESTABILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA

A adição de um dopante à zircônia visa estabilizar os grãos na forma metaestável tetragonal ou cúbica à temperatura ambiente, para evitar que ocorra a transformação tetragonal/cúbica para monoclínica ( $t \rightarrow m$ ) de forma espontânea. Há vários íons estabilizantes como os de cério ( $\text{Ce}^{4+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), ítrio ( $\text{Y}^{3+}$ ), dentre outros (BIRRER, 2009; KELLY; DENRY, 2008; LAZAR, 2002).

Dependendo da quantidade de estabilizantes, podemos ter a estabilização parcial ou total da zircônia na forma tetragonal ou cúbica.

Para obter a zircônia parcialmente estabilizada (*PSZ-Partially Stabilized Zirconia*), a adição de óxidos estabilizantes deve ocorrer em quantidade inferior ao necessário para a estabilização total da zircônia cúbica, portanto, existem grãos de zircônia metaestável tetragonal dispersos na matriz de zircônia cúbica, que sob tensão pode sofrer transformação para a fase monoclinica.

A concentração para obter o PSZ, varia de 3 a 4,5%mol de óxido de cálcio (CaO), 8 a 10 %mol de óxido de magnésio (MgO), 12 a 15%mol de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) e 2 a 5%mol de óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica (*CSZ-Cubic Stabilized Zirconia*) é alcançada com adição de uma maior quantidade de estabilizantes e assim obter uma fase cúbica totalmente estabilizada que inibe a transformação para a fase monoclinica sob tensão. A zircônia parcialmente estabilizada é empregada, principalmente como refratário devido à boa resistência ao choque térmico e ataque químico. Por sua vez, a zircônia estabilizada na fase cúbica é utilizada como eletrólito sólido em sensores de oxigênio e em células a combustível de alta temperatura devido à elevada condutividade iônica (BIRRER, 2009; KELLY; DENRY, 2008; LAZAR, 2002; PINHEIRO, 2008; RICHESON, 2006; SANTOS, 2012).

A zircônia tetragonal policristalina (*TZP – Tetragonal Zirconia Polycrystals*), possui elevada resistência mecânica à temperatura ambiente, é resistente ao desgaste e tem o coeficiente de dilatação térmica próxima ao do ferro e ligas à base de ferro. Geralmente é produzida pela adição do óxido de ítrio, em baixa concentração, por volta de 2 a 3 %mol, na zircônia (ZrO<sub>2</sub>). As cerâmicas obtidas são constituídas por grãos de tamanho inferior a 0,5 µm e até 98% de fase tetragonal metaestável. É portanto um material adequado para aplicações em situações de alta solicitação mecânica e condições extremas de desgaste, tais como componente estruturais de equipamentos, meios de moagem e biocerâmicas (CHEVALIER, 2006; FRANCISCO, 2009; KELLY; DENRY, 2008; NETTLESHIP; STEVENS, 1987; PICONI; MACCAURO, 1999).

No diagrama de fases zircônia - ítria (Figura 2), é possível observar o declínio da temperatura na transformação da fase tetragonal para monoclinica

com o aumento da concentração de óxido de ítrio, isso é um fator para auxiliar a estabilização da fase tetragonal ou fase cúbica. A adição de 3 mol% de ítria, de forma quimicamente homogênea, estabiliza a fase tetragonal, evitando a transformação espontânea para a forma de monoclinica com o resfriamento e consequente degradação das propriedades mecânicas. Para as quantidades inferiores a 2%, acontece a queda da tenacidade à fratura devido à transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica (LAZAR, 2002; NETTLESHIP; STEVENS, 1987; PINHEIRO, 2008; SCOTT, 1975; TADOKORO; MUCCILLO, 2000).

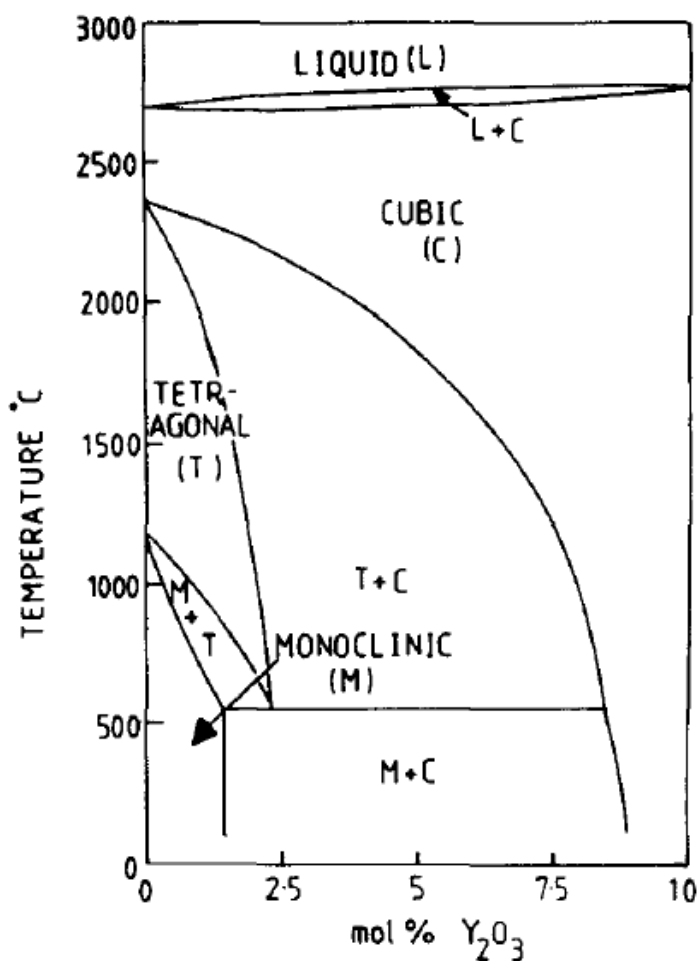


Figura 2: Diagrama de fase do sistema zircônia - ítria (NETTLESHIP; STEVENS, 1987).

A Y-TZP apresenta um mecanismo conhecido como aumento de tenacidade por transformação induzida por tensão. Essa transformação induzida por tensão inicia-se quando uma trinca começa a se propagar na estrutura cerâmica. Assim, os cristais próximos à ponta da trinca se

transformam de tetragonais metaestáveis para a sua forma monoclinica estável, durante essa transformação ocorre uma expansão volumétrica de 3 a 4 %, que induz a tensão de compressão que irá dificultar o crescimento e propagação da trinca (CHEVALIER, 2006; KELLY; DENRY, 2008; NETTLESHIP; STEVENS, 1987; PICONI; MACCAURO, 1999).

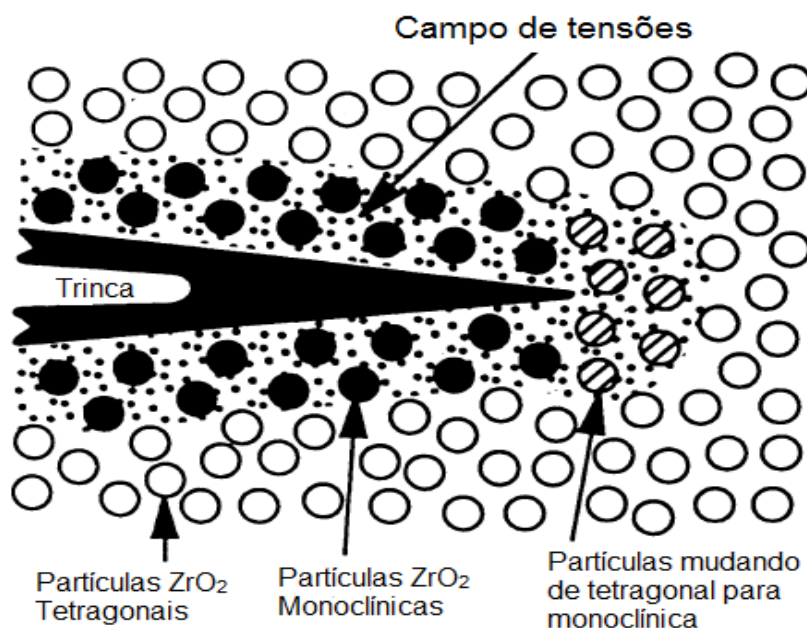


Figura 3: Transformação induzida por tensão iniciada quando uma trinca começa a se propagar na estrutura cerâmica (Fonte modificada PICONI; MACCAURO, 1999)

#### 3.1.4. APLICAÇÃO DA ZIRCÔNIA NA ÁREA MÉDICA

Helmer e Driskell, em 1969, apresentaram pela primeira vez testes *in vivo* da zircônia de aplicação biomédica experimental. Os autores implantaram fragmentos de Y-TZP em fêmur de macacos e observaram uma pequena formação óssea na superfície dos fragmentos sem a presença de reações teciduais adversas (MARTINS, 2013).

Em 1985, iniciaram-se as primeiras publicações da Y-TZP na área médica, aplicada como próteses de cabeça de fêmur para artroplastia total do quadril, visando resolver o problema de fragilidade da alumina utilizada até então, e fazendo que a zircônia seja o material, mais utilizado no campo biocerâmico para o uso em próteses de fêmur (ARATA, 2012; CHRISTEL et al., 1988;

HISBERGUES; VENDEVILLE; VENDEVILLE, 2009; HOCHSCHEIDT, 2010; MARTINS, 2013).

A Y-TZP pode ser utilizada como um biomaterial na odontologia por apresentar excelente biocompatibilidade, boa resistência ao desgaste, maior resistência à fratura devido à transformação da fase tetragonal para monoclinica. Essa transformação, acompanhada por aumento de volume da ordem de 4%, induz o mecanismo de tenacificação da zircônia que ocorre devido à compressão da região causada pelo aumento do tamanho do grão transformado, condição esta que dificulta a propagação da trinca. Este mecanismo é responsável pelo reforço mecânico. Além disso, a estética de coroas, infraestruturas e implantes de zircônia é o que mais se aproxima da cor do dente, comparada aos metais, representando um grande aliado para utilização odontológica (ANDREIUOLO, 2007; ANTUNES, 2009; HOCHSCHEIDT, 2010; HOLMBERG, 2004; RODRIGUES, 2012; SILVA, 2011).

### **3.1.5. DEGRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA**

Estudos indicam que as cerâmicas à base de zircônia estão sujeitas ao fenômeno de degradação à baixa temperatura ou envelhecimento. Essa degradação acontece pela transformação espontânea de fase tetragonal para monoclinica ao longo do tempo à baixa temperatura, isto é, sem que seja induzida através das tensões produzidas pela propagação de trincas. Os principais fatores que influenciam o fenômeno do envelhecimento são: o teor, o tipo de estabilizante, tensão residual e o tamanho do grão (ARATA, 2012; LUGHI; SERGO, 2010; MARTINS, 2013; SANTOS, 2012). O mecanismo de degradação da zircônia inicia-se em sua superfície, e vai se deslocando para o seu interior através do contorno de grão e é acompanhada por aumento do volume que aumenta a tensão nos grãos vizinhos e aparecimento de micro trincas. A ação da umidade acentua o processo e a degradação atinge as camadas mais profundas resultando em micro e macro trincas, desprendimento de grãos com aumento de rugosidade superficial e diminuição das propriedades mecânicas (DENRY; KELLY, 2008; LAWSON, 1995; SANTOS, 2012).

Há vários estudos que demonstram uma situação mais crítica quando a temperatura é mais elevada (200 a 300°C), associada à presença de umidade,

podendo acelerar a degradação, condições estas muitas vezes empregadas em processos de esterilização. Desta forma, a formação para a fase monoclinica é acelerada provocando desintegração catastrófica da peça cerâmica. O envelhecimento da cerâmica em fluidos corpóreos ou saliva, também tem sido considerado, embora a velocidade de transformação seja mais lenta. Neste caso, os estudos sob a ação de pressão e temperatura tem sido úteis para a previsão da vida útil desses materiais (ARATA, 2012; CATTANI-LORENTE et al., 2011; CHEVALIER; GREMILLARD, 2009; LAWSON, 1995; LUGHI; SERGO, 2010).

O recente desenvolvimento de compósitos alumina-zircônia e nanocompósitos aparece como uma boa alternativa para a utilização da zircônia no meio biomédico e odontológico, pois as propriedades mecânicas são melhores em relação à alumina e à zircônia, por exemplo, a elevada tenacidade à fratura, a propagação de trinca mais lenta, e minimização do fenômeno do envelhecimento (CHEVALIER et al., 2011; DEVILLE et al., 2003; HALLMANN et al., 2012; NEVAREZ-RASCON et al., 2009).

São consideradas duas classes de materiais: (a) matriz de alumina com adição de zircônia na forma pura ou estabilizada na fase tetragonal (*ZTA*) e (b) matriz de zircônia tetragonal com adição de alumina (*ADZ*). A adição de alumina em concentração de até 0,05% em massa na Y-TZP também se tem mostrado eficaz para melhorar a resistência à degradação em ambiente úmido por meio do controle do tamanho dos grãos (CHEVALIER et al., 2011; DEVILLE et al., 2003; FABBRI et al., 2014; HALLMANN et al., 2012; NEVAREZ-RASCON et al., 2009).

### **3.2. SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS**

O desenvolvimento de técnicas químicas de síntese de pós que permitem a obtenção de pós de dimensões nanométricas, em muito tem contribuído para a obtenção de cerâmicas com microestrutura quimicamente homogênea constituída por grãos também de tamanhos nanométricos (LAZAR et al., 2008; YING, 2006).

As propriedades exigidas para a aplicação da cerâmica vão depender da qualidade do pó precursor, isto é, a composição química e a características físicas. Dependendo do processo de síntese, as características dos pós como o estado de aglomeração, formato, composição e homogeneidade química pode variar de processo a processo.(MUCCILLO et al., 2006; YAMAGATA, 2004)

As características ideais para de um pó precursor são: partículas finas (<1 µm), ausência ou quantidades mínimas de aglomerados, homogeneidade, composição e pureza controlada, microestrutura controlada, forma esférica, boa escoabilidade, partículas densas, elevada área superficial específica e cristalinidade.(NETTLESHIP; STEVENS, 1987; YAMAGATA, 2004)

Os principais métodos de síntese de pós são: Método da mistura mecânica de pós, Método de secagem por atomização (*Spray drying*), Método hidrotérmico, Método sol-gel, e Método da coprecipitação utilizado nesse trabalho.(PICONI; MACCAURO, 1999; YAMAGATA, 2004)

Na Tabela 1, é mostrada uma comparação entre os principais métodos e algumas características dos pós obtidos. De acordo com o processo escolhido, pode-se prever as características e as limitações do produto final.

Tabela 1: Comparação entre os principais métodos de preparação de pós precursores de óxidos cerâmicos (YAMAGATA, 2004)

<b>Método →</b>	<b>Mistura de pós</b>	<b>Coprecipitação</b>	<b>Sol-Gel</b>	<b>Hidrotérmico</b>	<b><i>Spray Drying</i></b>
<b>Estado de desenvolvimento</b>	Comercial	Comercial	Comercial, pesquisa e desenvolvimento	Demonstração	Demonstração
<b>Tamanho de partículas (nm)</b>	>1000	>10	>10	>100	>10
<b>Homogeneidade</b>	Pobre	Boa	Muito boa	Muito boa	Muito boa
<b>Pureza</b>	Pobre	Muito boa	Excelente	Muito boa	Excelente
<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>	>1000	500~1000	500~1000	80~374	>150
<b>Custo</b>	Baixo a moderado	Moderado	Moderado a alto	Moderado	Moderado a alto



### **3.2.1. O MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO**

Dentre os vários métodos químicos de síntese de pó cerâmicos, destaca-se o método de coprecipitação de hidróxidos mistos a partir de cloretos metálicos. Este método consiste na preparação do sal de um precursor metálico, com estequiometria definida, e precipitação de íons metálicos através da reação com uma solução de agente precipitante. Neste caso, o agente precipitante mais utilizado é o hidróxido de amônio devido ao baixo custo e a possibilidade de remoção dos subprodutos de reação por lavagem por água. Em geral, os reagentes são misturados em escala atômica, assim garantindo a alta homogeneidade, alta pureza.

O método de coprecipitação possui como característica a produção de pós cerâmicos com excelentes características físicas e químicas, por um processo simples, com equipamentos de baixos custos. Embora o processo permita produzir pós com dimensões nanométricas, o controle de aglomeração e agregação dos pós obtidos é um parâmetro crítico, que afeta a densidade final da cerâmica. A aglomeração fraca, decorrente da ação das forças de Van der Waals pode ser eliminada facilmente durante as etapas de processamento, enquanto que a aglomeração severa (agregação) formada por pontes de hidrogênio ou de hidroxilas é irreversível. A ação da temperatura aplicada para cristalização dos pós na etapa de calcinação também é um fator importante que afeta o processo de aglomeração/agregação. Para minimizar este inconveniente, tratamentos com solventes orgânicos e etapas de moagem têm sido realizados (ARAKAKI, 2010; GARCIA et al., 2009; LAZAR et al., 2008; YING, 2006).

### **3.2.2. O USO DE SURFACTANTES**

Estudos de técnicas para o controle das características físicas dos pós também incluem o emprego de surfactantes e/ou a realização de tratamento solvotérmico dos precipitados sintetizados (DEMAZEAU, 1999; HOLMBERG, 2004; JULIÁN-LÓPEZ et al., 2012; LI et al., 2012; LIU et al., 2010; SHU; JIAO; CHEN, 2011; YANG et al., 2008; YING, 2006).

Os surfactantes são compostos constituídos por cabeça polar (hidrofílica) e longa cauda apolar (hidrofóbica) que, em solução, formam agregados e tem a capacidade de se auto organizar em estruturas bem definidas, de modo que as caudas minimizam o contato com o meio aquoso formando micelas. Essa estrutura bem definida tem sido aproveitada para a síntese de materiais orgânicos com dimensões nanométricas. Em solução de surfactante, a estrutura mesoporosa resulta da interação das micelas com a solução de íons metálicos, em condições básicas. Com a remoção do surfactante por tratamentos térmicos, óxidos metálicos com ordenação hexagonal, cúbica ou lamelar podem ser obtidos (HOLMBERG, 2004; YING, 2006).

### **3.2.3. TRATAMENTO SOLVOTÉRMICO**

O processo solvotérmico pode ser definido como uma reação ou um tratamento de soluções ou suspensões na presença de um solvente específico em um sistema fechado (geralmente uma autoclave) e sob aquecimento em temperaturas entre 100 e 250°C, em que é gerada pressão autógena em torno de 10-30 atm. Nessas condições, propriedades físicas e químicas dos solventes, tais como densidade, viscosidade e coeficientes de difusão, apresentam mudanças significativas, aumentando a reatividade química dos reagentes e permitindo que a formação preferencial de uma estrutura cristalina e homogeneização da distribuição dos dopantes ocorram em temperaturas menores, relativamente às realizadas em pressão ambiente (DEMAZEAU, 2008; LI et al., 2012; LIU et al., 2010; SHU; JIAO; CHEN, 2011).

O solvente mais utilizado é água, devido ao amplo conhecimento em funções dos fenômenos geológicos que ocorrem na crosta terrestre, porém, utilizando a água como solvente o método é denominado como hidrotérmico. A grande limitação do processo hidrotérmico para a síntese de pós cerâmicos é a formação de aglomerados fortes entre as partículas, que comprometem o processo cerâmico do material (ARAKAKI et al., 2010; DEMAZEAU, 1999; LI et al., 2012).

O emprego de solventes não aquosos, refere-se ao termo solvotérmico, que engloba a denominação genérica de todo os tipos de solventes (orgânicos e

inorgânicos). Foram desenvolvidos para a preparação, em condições de materiais óxidos e não-óxidos, por meio do processo solvotérmicos, produzindo partículas finas com forma e tamanho específicos para diferentes aplicações. Para contornar o problema de aglomeração dos pós cerâmicos, a utilização de solventes orgânicos, tais como etanol e propanol, tem sido considerada em processos solvotérmicos (ARAKAKI et al., 2010; DEMAZEAU, 1999, 2008; JULIÁN-LÓPEZ et al., 2012; LI et al., 2012; LIU et al., 2010; SHU; JIAO; CHEN, 2011; YANG et al., 2008).

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. REAGENTES UTILIZADOS**

Para o estudo de síntese dos pós à base de zircônia estabilizada com ítria foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Solução de oxicloreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio com pureza 99,5% em massa de  $ZrO_2 + HfO_2$ , Produzido no IPEN;
- Cloreto de ítrio obtido por dissolução do respectivo óxido, com pureza superior a 99,9% em massa, da empresa Aldrich;
- Cloreto de alumínio grau P. A., da empresa Synth;
- Surfactante CTAB - brometo de hexadeciltrimetilamonio, da empresa Aldrich;
- Os demais reagentes: Hidróxido de amônio (empresa Synth), etanol e butanol (empresa Alphatec), foram de grau analítico.

### **4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Os pós à base de zircônia foram preparados pela rota de coprecipitação de hidróxidos (LAZAR et al., 2008; ARAKAKI et al, 2010), em meio amoniacal, de acordo com o fluxograma da Figura 4.

O procedimento de síntese consistiu na adição da mistura de cloretos dos metais de interesse (zircônio, ítrio e alumínio) nas proporções desejadas, com e sem o surfactante CTAB, na solução de hidróxido de amônio de concentração 7 molar, sob agitação. A relação molar Metais/ CTAB foi fixada na série 2. Os precipitados obtidos foram submetidos a duas etapas de lavagem: com água deionizada para eliminação de íons cloreto (teste realizado com  $AgNO_3$ ) e com etanol para eliminação de aglomerados fortes. Para esta última finalidade foram realizados dois procedimentos: (a) destilação azeotrópica e (b) tratamento

solvotérmico a 150°C por 16 horas em reator pressurizado (Parr Instruments, 4566 Mini Reactor), em ambos utilizou-se o butanol como solvente orgânico. Após secagem a 80°C por 24 horas, os pós foram submetidos à moagem em etanol por 16 horas, em moinho de alta energia, e secagem em estufa a 80 °C por 24 horas. As codificações das amostras sintetizadas estão relacionadas na Tabela 2.

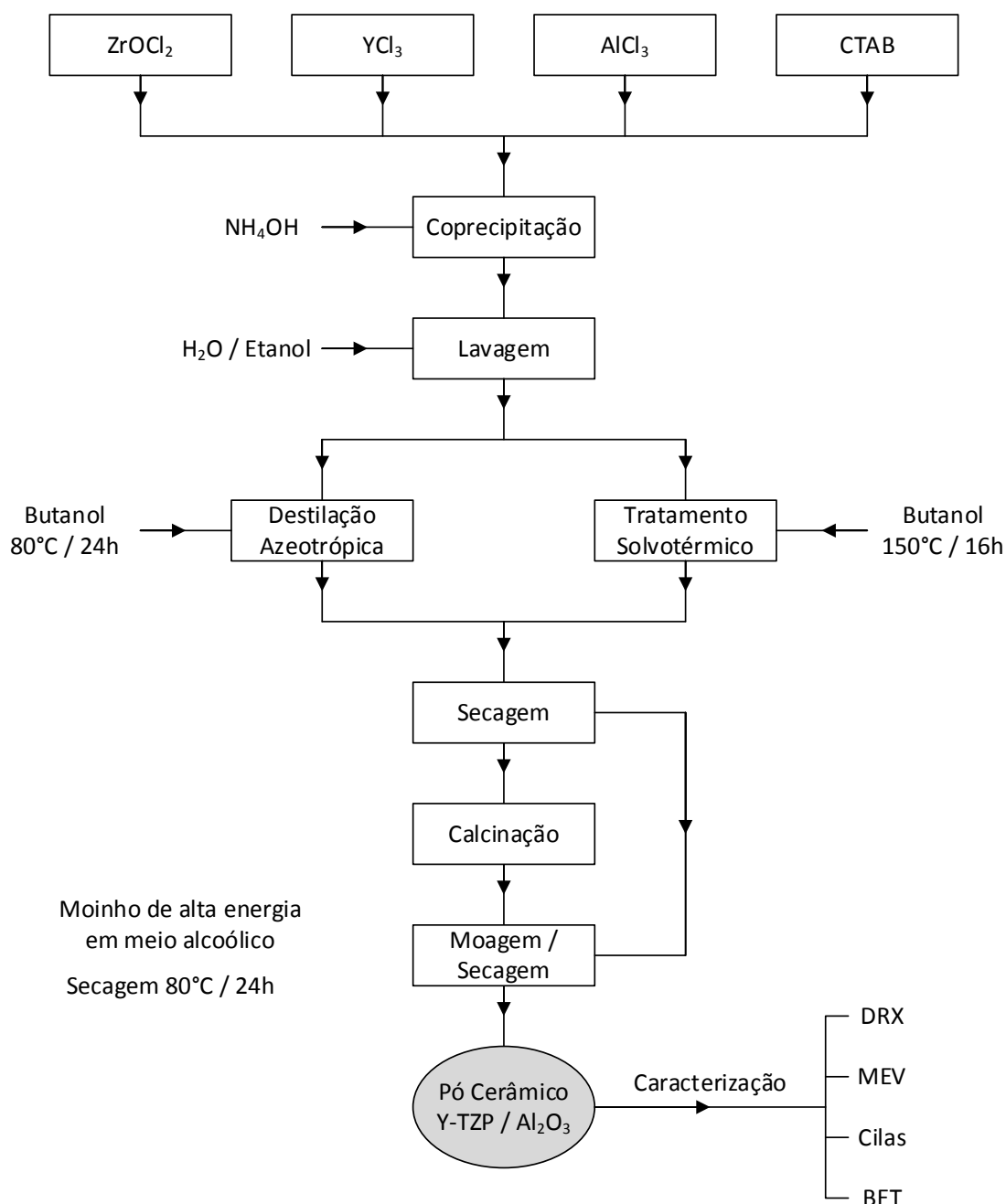


Figura 4: Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção de cerâmicas Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

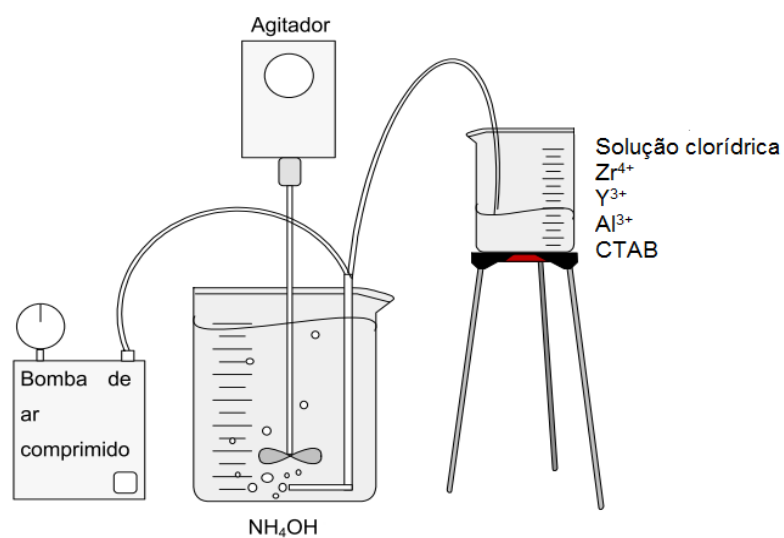


Figura 5: Aparato experimental empregado no processo de coprecipitação (GARCIA, R.H.L., 2007)



Figura 6: Destilador



Figura 7: Reator Pressurizado (Parr Instruments, 4566 Mini Reactor)

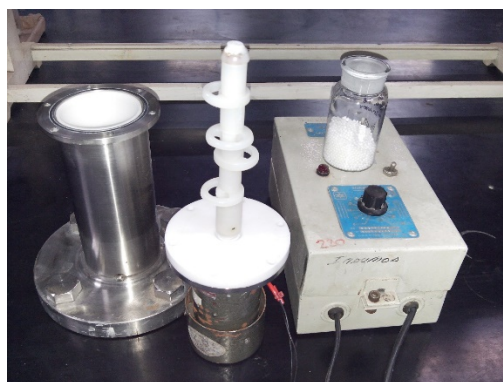


Figura 8: Moinho de alta energia (Diacti)

Tabela 2: Codificação dos experimentos e respectivas condições de síntese

Série	Código do experimento	Composição	Condições de síntese		
			Adição de Surfactante CTAB	Destilação Azeotrópica	Tratamento Solvotérmico
1	Y-TZP+DA	Y-TZP (3 mol%)		X	
	Y-TZP+CTAB+DA		X	X	
	Y-TZP+SO				X
	Y-TZP+CTAB+SO		X		X
2	Y-TZP+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +DA	Y-TZP/20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		X	
	Y-TZP+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CTAB+DA		X	X	
	Y-TZP+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SO				X
	Y-TZP+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CTAB+SO		X		X

### 4.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os precipitados secos, obtidos após precipitação e tratamento solvotérmico, foram caracterizados por análise termogravimétrica. A partir dos resultados obtidos por difração de raios X foi avaliada a necessidade da etapa de calcinação.

A caracterização física dos pós calcinados e moídos foi realizada empregando-se as técnicas abaixo relacionadas:

- *Adsorção gasosa* para medidas de área específica (BET), realizada no Laboratório de Insumos, IPEN;



Figura 9: BET (Quantachrome, Nova 1000).

- *Espalhamento de feixes laser* (Cilas granulometer) para determinação da distribuição granulométrica dos aglomerados, realizada no Laboratório de Vidros e Compósitos, LAVICOM-IPEN;



Figura 10: Cilas granulometer (Cilas, 1064).

- *Difração de raios X (DRX)* para verificação das fases cristalinas formadas, realizada no Laboratório de Difração de Raios X, IPEN;





Figura 11: DRX (Philips, XL30).

- *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)* para observação da forma dos aglomerados, realizada no Laboratório de Processamentos e Caracterização de materiais, LPCM-FATEC-SP.



Figura 12: MEV (Jeol, JCM-6000)

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS**

#### **5.1.1. ANÁLISE POR TERMOGRAVIMETRIA (TG)**

No intuito de determinar a melhor faixa de temperatura de calcinação dos pós foi realizada a análise termogravimétrica dos grupos das séries 1 e 2 (Tabela 2).

Os resultados da análise termogravimétrica da Série 1 (Figura 13) revelaram perda de massa em aproximadamente 20% a 25% da amostra Y-TZP+DA na temperatura de 150°C, enquanto as amostras Y-TZP+CTAB+DA, YTZP+SO e YTZP+CTAB+SO apresentaram perda de massa entre 5 a 10% na mesma temperatura. 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.

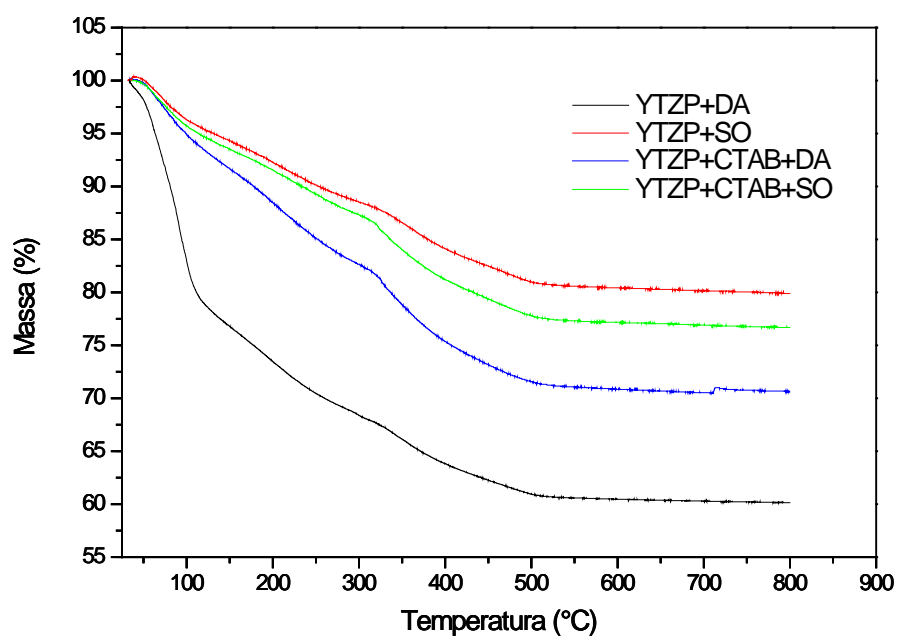


Figura 13: Curvas de perda de massa, em função da temperatura, dos precipitados secos do grupo Y-TZP.

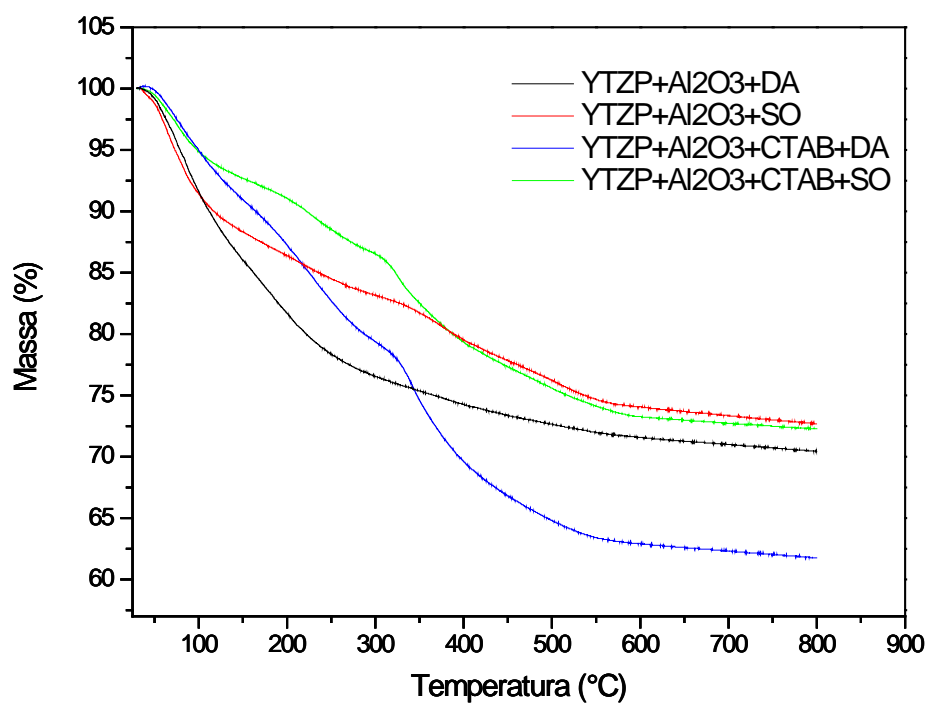


Figura 14: Curvas de perda de massa, em função da temperatura, dos precipitados secos do grupo Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.1.2. ANÁLISE POR ADSORÇÃO GASOSA PARA MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA (BET)

Os valores de área de superfícies específica dos grupos de Y-TZP, foram determinados pelo método de adsorção gasosa - BET (Tabela 3). O maior valor para área específica foi encontrado no grupo YTZP+SO+600 (79,58 m<sup>2</sup>/g). Conforme Riman, 1993, a utilização do tratamento solvotérmico pode diminuir a temperatura de calcinação ou até mesmo tornar desnecessária a necessidade da calcinação. Além disso, pode se associar a uma melhor uniformidade de tamanho e crescimento de partículas, com significativa diminuição de aglomerados, aumentando consequentemente a área de superfície específica do pó. Assim, foi possível observar neste presente estudo a eficácia do tratamento solvotérmico nas amostras de Y-TZP em relação às amostras submetidas à destilação azeotrópica.

*Tabela 3: Valores de área específica, determinados por análises de adsorção gasosa, dos pós cerâmicos de Y-TZP.*

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

Os valores de área de superfícies específica do grupo de Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabela 4), são maiores comparados ao grupo de Y-TZP. Os valores ficaram na faixa de 91,7 a 139,5 m<sup>2</sup>/g. A maior área de superfície foi encontrada no grupo YTZP+CTAB+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+DA+800 (139,5 m<sup>2</sup>/g).

Garcia et al, 2006, verificaram através de adsorção gasosa, que a redução da área superficial específica em função da temperatura acontece em consequência do crescimento das partículas.

Tabela 4: Valores de área específica, determinados por análises de adsorção gasosa, dos pós cerâmicos de Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Grupo experimental	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
YTZP + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SO + 600	<b>130</b>
YTZP + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + DA + 800	<b>91,7</b>
YTZP + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CTAB + DA + 800	<b>139,5</b>

Em relação à adição de CTAB, esperava-se que houvesse aumento da área superficial com adição deste surfactante, fato este que só ocorreu para o grupo Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse resultado provavelmente é consequência da destruição da estrutura mesoporosa durante a etapa de tratamento térmico. A utilização de um patamar em uma menor temperatura de calcinação pode solucionar este problema.

### 5.1.3. ANÁLISE POR ESPALHAMENTO DE FEIXES DE LASER (CILAS)

As curvas de distribuição granulométrica do grupo Y-TZP e Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 15 e Tabela 5), 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 10 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. Garcia, 2007, estabilizou a zircônia com 9mol% de ítria e 20mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formando o 9Y-CSZ, e observou que houve o aumento do tamanho do aglomerado em função do aumento da temperatura de calcinação dos pós. 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 teve influência nos solventes orgânicos, favorecendo uma maior dispersão das partículas.

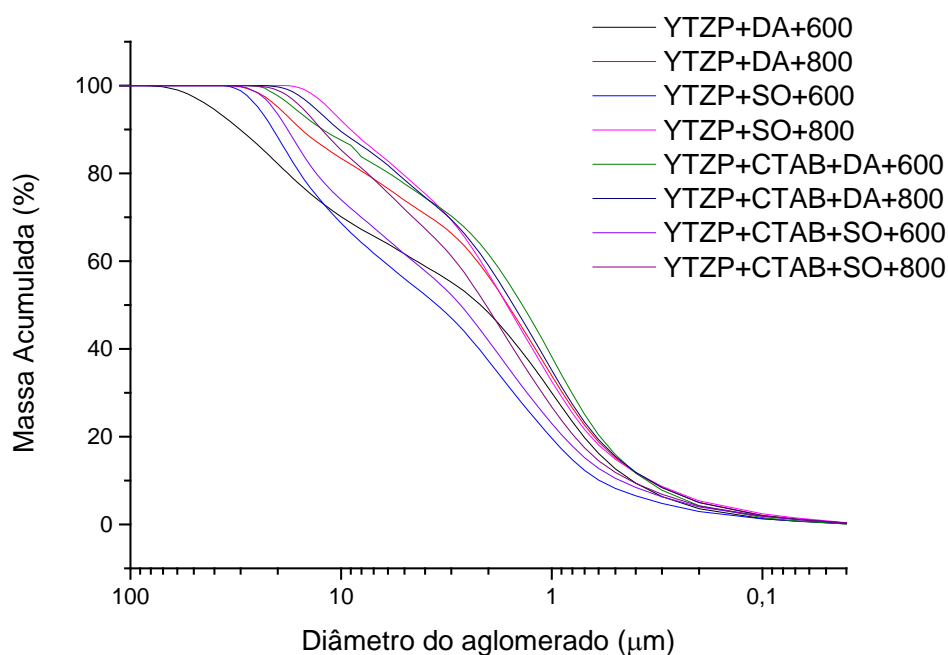


Figura 15: Distribuição do tamanho de aglomerados dos pós dos grupos Y-TZP.

Tabela 5: Tamanho dos aglomerados dos pós do grupo Y-TZP.

Amostra	Diâmetro a 10%	Diâmetro a 50%	Diâmetro a 90%	Diâmetro Médio
<b>YTZP+DA+600</b>	0,42	2,18	30,17	9,59
<b>YTZP+DA+800</b>	0,34	1,62	15,41	4,63
<b>YTZP+SO+600</b>	0,59	3,50	21,04	7,71
<b>YTZP+SO+800</b>	0,34	1,63	9,03	3,13
<b>YTZP+CTAB+DA+600</b>	0,35	1,38	13,24	3,92
<b>YTZP+CTAB+DA+800</b>	0,34	1,52	10,25	3,36
<b>YTZP+CTAB+SO+600</b>	0,47	2,72	17,96	6,35
<b>YTZP+CTAB+SO+800</b>	0,42	2,06	12,37	4,27

Para os grupos de Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também foi observada a influência do CTAB no diâmetro médio dos aglomerados. As amostras sem CTAB, apresentaram valores de diâmetro de aglomerados maiores que as amostras com a presença de CTAB (Figura 16, Tabela 6).

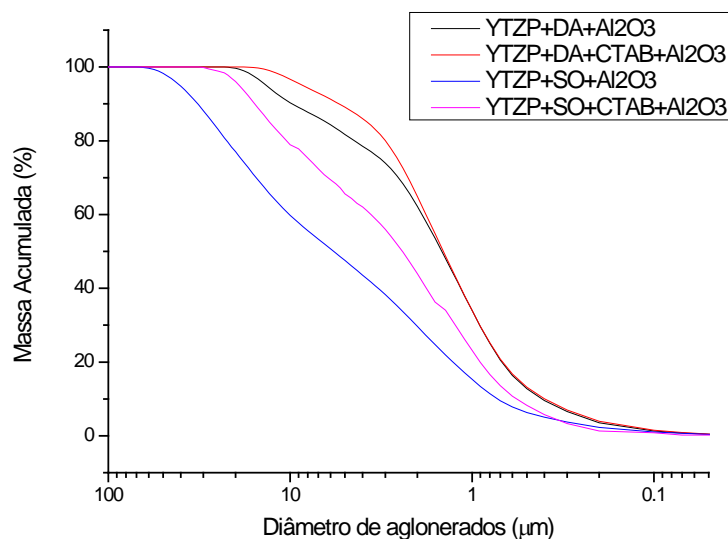


Figura 16: Distribuição do tamanho de aglomerados dos pós do grupo Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 6: Tamanho dos aglomerados dos pós do grupo Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Amostra	Diâmetro a 10%	Diâmetro a 50%	Diâmetro a 90%	Diâmetro Médio
<b>YTZP+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+DA+800</b>	0,41	1,47	9,74	3,16
<b>YTZP+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CTAB+DA800</b>	0,40	1,44	5,38	2,30
<b>YTZP+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SO+600</b>	0,72	5,75	32,24	11,83
<b>YTZP+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CTAB+SO+600</b>	0,47	2,22	14,65	5,06

#### 5.1.4. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Nas figuras 17 e 18 são apresentados os difratogramas dos grupos Y-TZP e Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, antes da calcinação dos pós, apenas passando pela destilação azeotrópica (DA) e o tratamento solvotérmico (SO).

As amostras submetidas à destilação azeotrópica (DA) dos grupos Y-TZP e Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. O grupo Y-TZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> submetido ao tratamento solvotérmico apresentou surgimentos de picos de difração referentes ao início de cristalização da gama alumina e da zircônia. Assim, o tratamento solvotérmico pode ter iniciado a formação das estruturas cristalinas, permitindo a calcinação

em menor temperatura. A presença de alumina juntamente com o tratamento solvotérmico provavelmente ajudou a orientar a cristalização da zircônia.

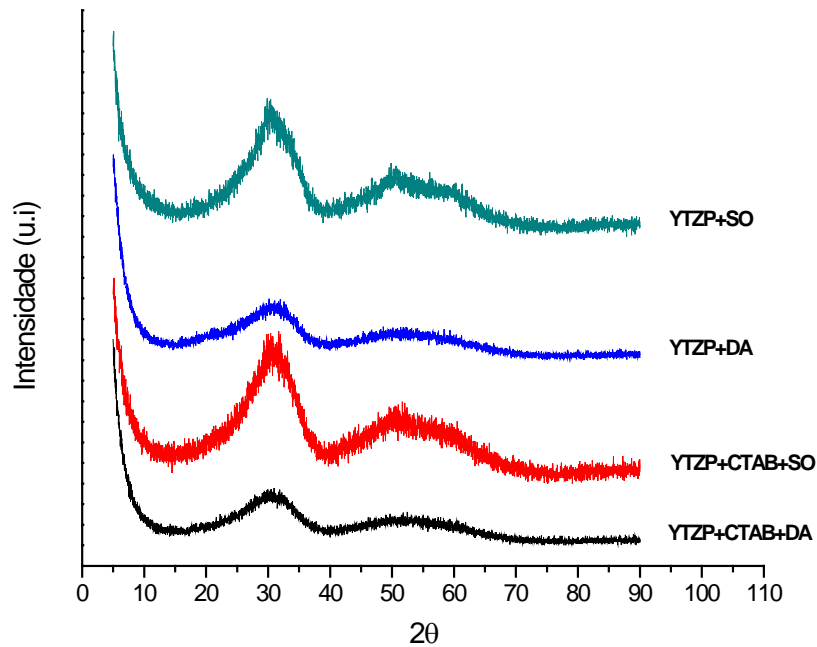


Figura 17: Difratogramas dos grupos YTZP pré calcinação.

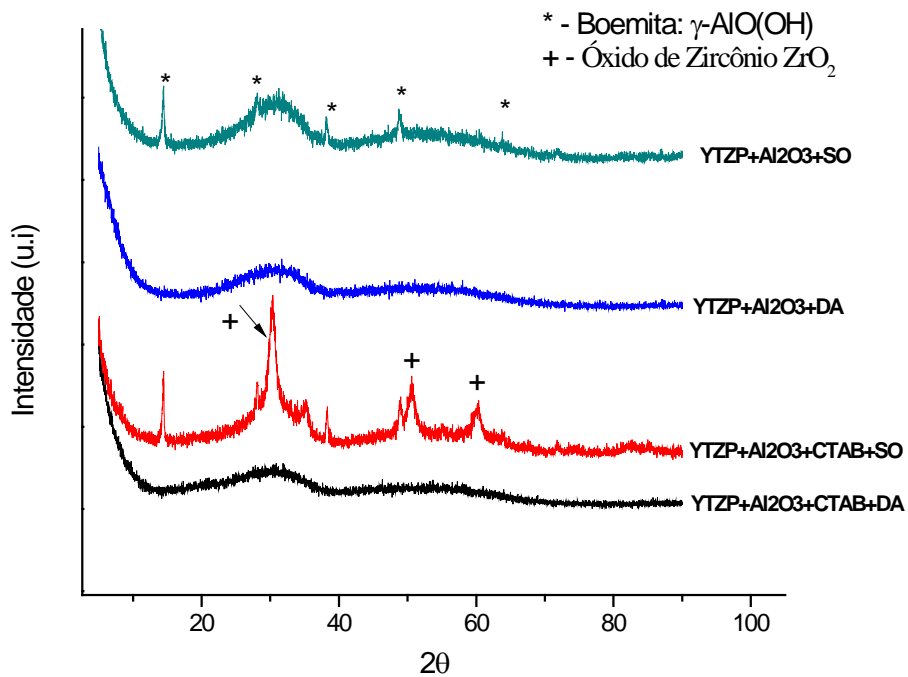


Figura 18: Difratogramas dos grupos YTZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pré calcinação.



Os picos apresentados no difratogramas (Figura 19) dos pós calcinados nas temperaturas de 600°C e 800°C do grupo Y-TZP são, em sua maioria, picos cristalinos do óxido de zircônio, embora é possível observar a fase monoclinica no ângulo de 28°, em menor concentração. Szepesi et. al., 2011, observaram picos de fase tetragonal e cúbica em suas amostras. O autor afirma que seus resultados de DRX foram ambíguos para diferenciar as fases tetragonal e cúbica. Devido à baixa intensidade e a sobreposição dos picos de fase cúbica e tetragonal é necessário fazer uma análise mais profunda como a análise de Rietveld para poder quantificar as fases formadas (Arata, 2008).

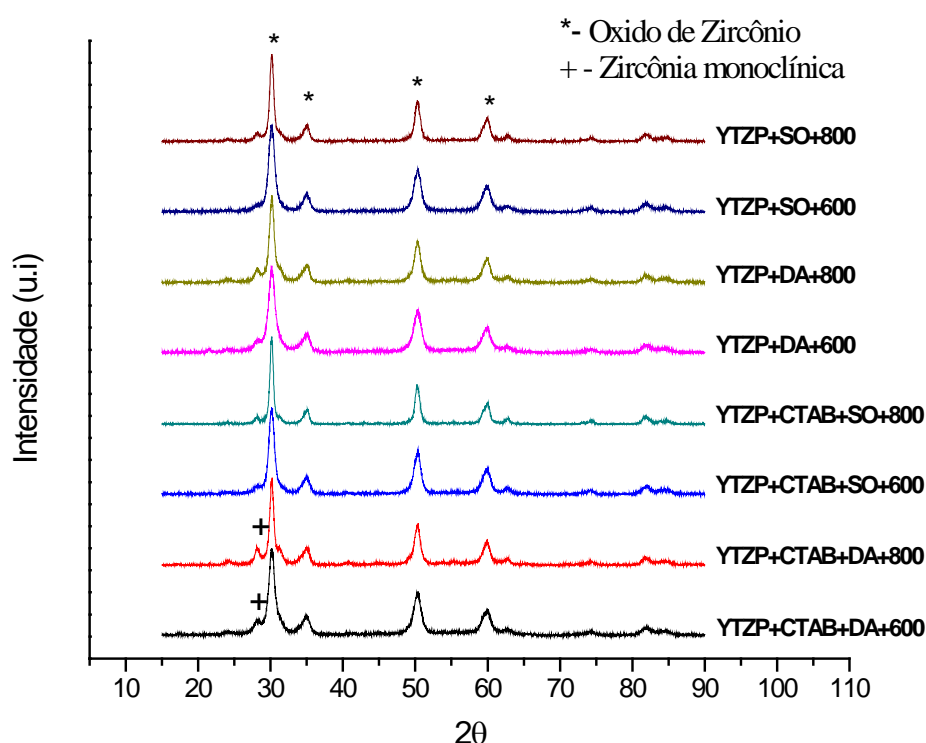


Figura 19: Difratogramas dos grupos YTZP pós calcinação.

Garcia et al, 2006, mencionam que o 3Y-TZP, obtido pelo método da coprecipitação, cristaliza em torno de 600°C, e alumina começa a cristalizar em torno de 400 a 500°C como  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , em torno de 900°C transforma-se em  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e pôr fim a 1100°C estabiliza-se em  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Notou-se baixa cristalinidade quando as amostras calcinada abaixo de 1200°C.

Os difratogramas obtidos na análise de difração de raios X do grupo Y-TZP/20% $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 20) apresentaram semelhança entre si, independente da

presença de CTAB, tratamento do pó em destilação azeotrópica ou tratamento solvotérmico. A temperatura de calcinação não teve influência na cristalização das amostras. Comparativamente à amostra Y-TZP, verificou-se a diminuição da cristalinidade das amostras contendo alumina.

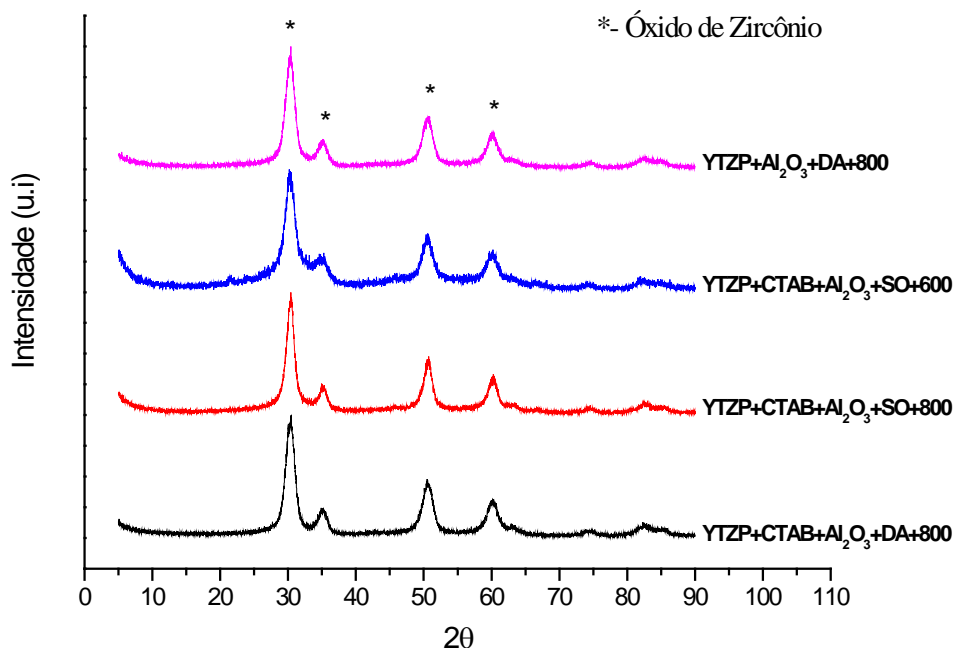
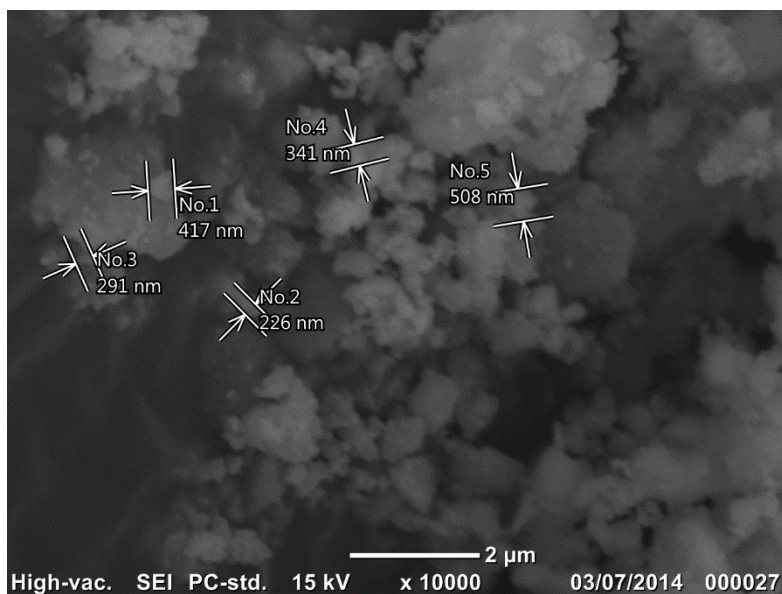


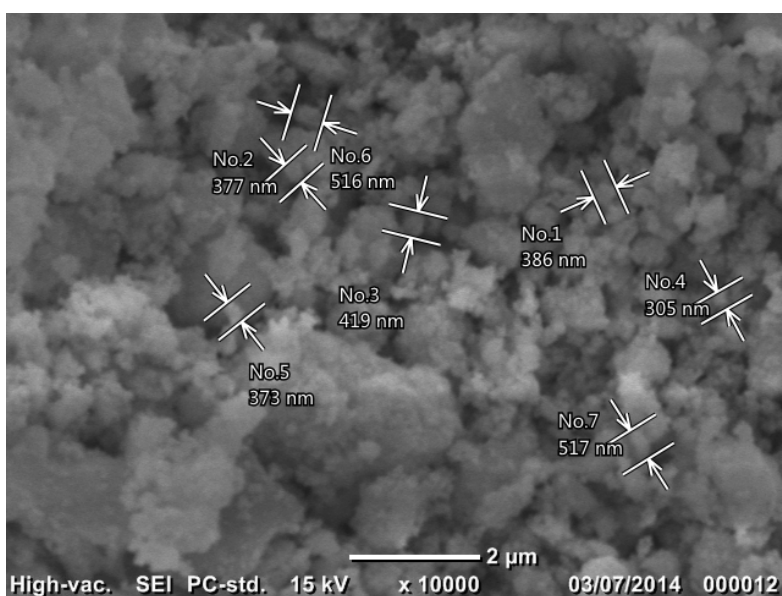
Figura 20: Difratogramas dos grupos YTZP/20%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pós calcinação.

#### 5.1.5. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Conforme observado pelas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 21 a 24), os pós calcinados, relativos ao grupo Y-TZP, 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.

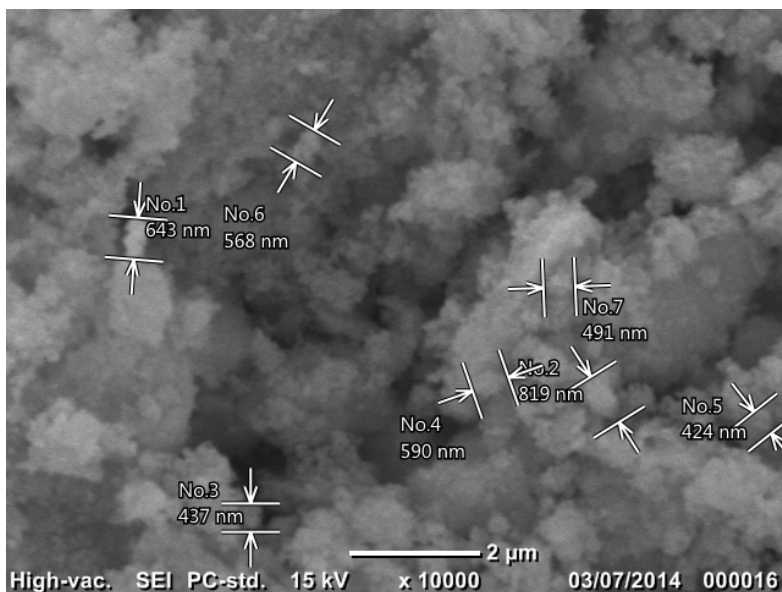


(a)YTZP+DA+600

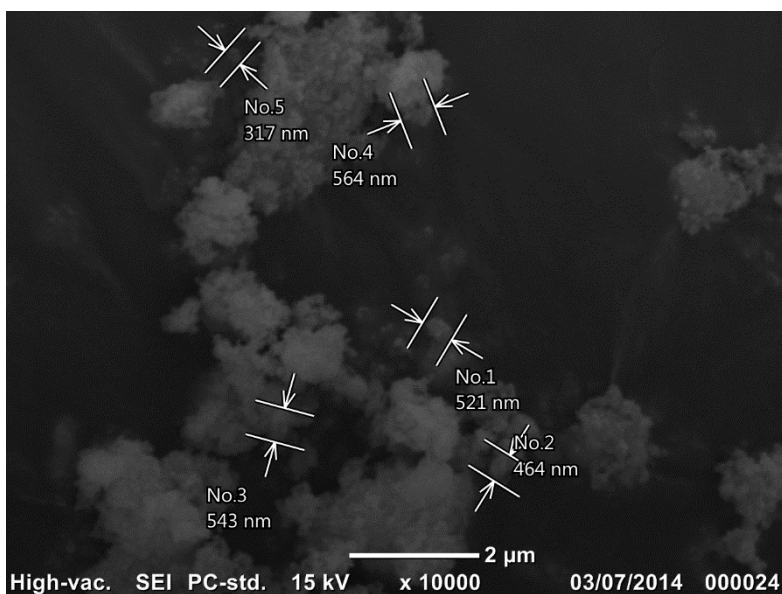


(b) YTZP+DA+800

Figura 21: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, submetidos a destilação azeotrópica e calcinação a 600 e 800°C.

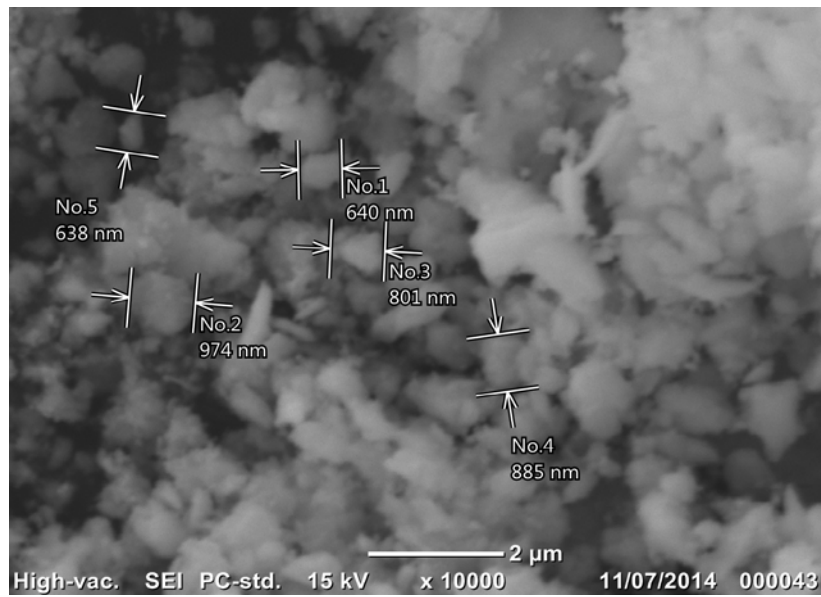


(a) YTZP+SO+600

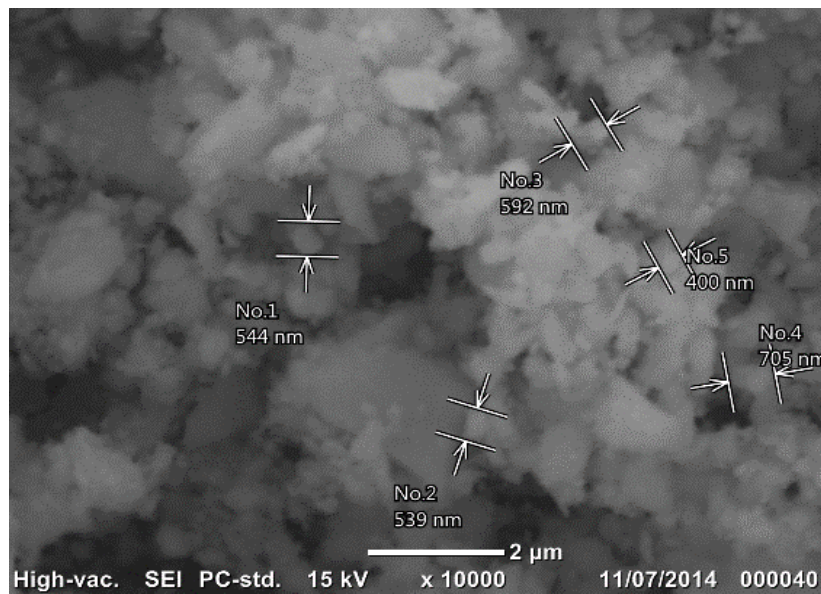


(b) YTZP+SO+800

Figura 22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, submetidos a tratamento solvotérmico e calcinação a 600 e 800°C.



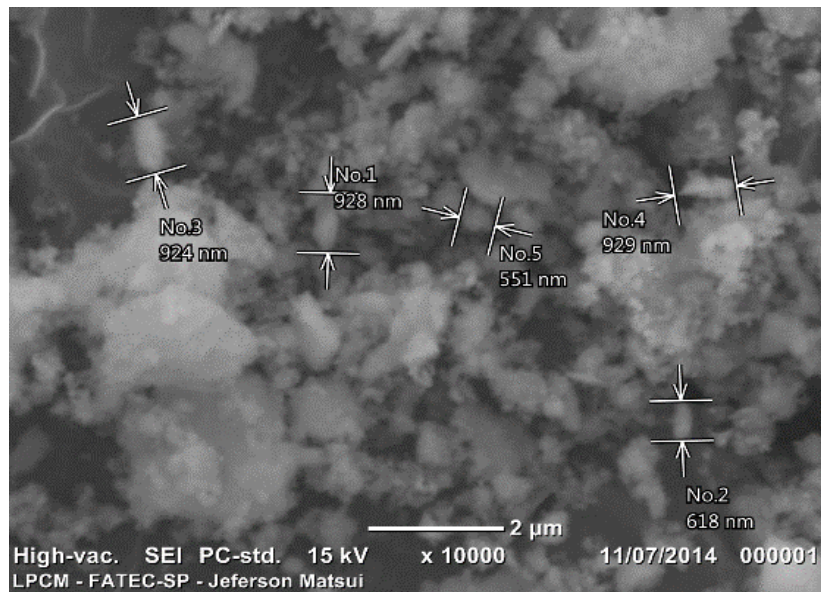
(a) YTZP+DA+CTAB+600



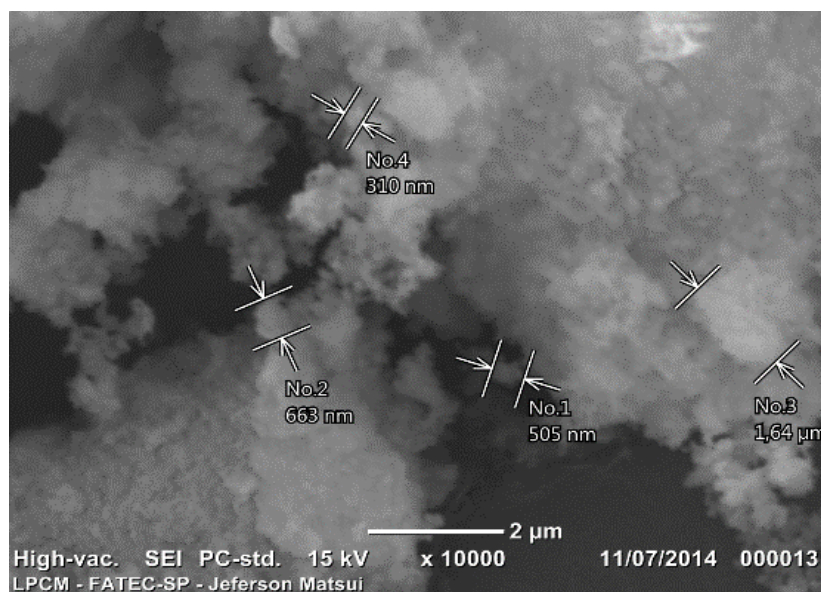
(b) YTZP+SO+CTAB+600

Figura 23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, sintetizadas com CTAB e calcinadas a 600°C.





(a) Y-TZP+DA+CTAB+800



(b) Y-TZP+SO+CTAB+800

Figura 24: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós calcinados relativos ao grupo Y-TZP, sintetizadas com CTAB e calcinadas a 800°C.

## 6. 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, aumentando a área superficial da amostra Y-TZP- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durante o tratamento solvotérmico em butanol, inicia-se a cristalização dos pós, embora a etapa de calcinação seja necessária para formação dos óxidos. A presença de alumina diminuiu a cristalinidade do pó cerâmico à base de zircônia.

## **7. TRABALHOS FUTUROS**

As atividades previstas em trabalhos futuros incluem a caracterização dos pós por microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para melhor avaliação da dimensão das partículas de pós.

Prevê-se também a compactação dos pós sintetizados, para avaliação da sinterabilidade por ensaios de dilatométrica. As condições de processamento a serem definidas, serão adotadas para preparação de amostras para avaliação da microestrutura, densidade, estrutura cristalina e tenacidade à fratura. Em uma terceira etapa do trabalho será avaliada a degradação dessas amostras em meio aquoso, sob pressão autógena.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREIUOLO, R. F. **Resistencia à fratura de subestruturas de próteses parciais fixas posteriores de IN-CERAM® Zircônia CAD/CAM sob testes de fadiga cíclica**. 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

ANDREWS, M. .; FERBER, M. .; LARA-CURZIO, E. **Mechanical properties of zirconia-based ceramics as functions of temperature**. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 14-15, p. 2633–2639, jan. 2002.

ANTUNES, L. C. **A utilização de pilares de zircônia em implantodontia : uma revisão de literatura**. 2009. 23f. Monografia (Especialização em Implantodontia do ICS). Instituto de Ciências da Saúde, FUNORTE/ SOEBRÁS, Feira de Santana, BA.

ARAKAKI, A. R. **Obtenção de cerâmicas de céria - samária - gadolína para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido (SOFC)**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo.

ARATA, A. **Efeito do envelhecimento in vitro na transformação de fase cristalina da T-TZP: análise topográfica, mecânica e cristalográfica**. 2012. 158f. Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora). São José dos Campos: Universidade Estadual Paulista, UNESP, São José dos Campos, SP.

BIRRER, N. M. R. **Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico**. 2009. 297f. Tese (Doutorado) Universidad Nacional de La Plata, La Plata.

CATTANI-LORENTE, M. et al. **Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic**. Acta biomaterialia, v. 7, n. 2, p. 858–65, fev. 2011.

CHEVALIER, J. **What future for zirconia as a biomaterial?** Biomaterials, v. 27, n. 4, p. 535–43, fev. 2006.

CHEVALIER, J. et al. **Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications**. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, v. 4, n. 3, p. 303–14, abr. 2011.

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, abr. 2009.

CHRISTEL, P. et al. **Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery.** Annals of the New York Academy of Sciences, v. 523, p. 234–56, jan. 1988.

DEMAZEAU, G. **Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials.** Journal of Materials Chemistry, v. 9, n. 1, p. 15–18, 1999.

DEMAZEAU, G. **Solvothermal processes: new trends in materials chemistry.** Journal of Physics: Conference Series, v. 121, n. 8, p. 082003, 1 jul. 2008.

DENRY, I.; KELLY, J. R. **State of the art of zirconia for dental applications. Dental materials :** official publication of the Academy of Dental Materials, v. 24, n. 3, p. 299–307, mar. 2008.

DEVILLE, S. et al. **Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants.** Journal of the European Ceramic Society, v. 23, n. 15, p. 2975–2982, jan. 2003.

FABBRI, P. et al. **Lifetime estimation of a zirconia-alumina composite for biomedical applications.** Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, v. 30, n. 2, p. 138–42, fev. 2014.

FRANCISCO, M. G. **Propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina contendo ítrio (Y-TZP) após aplicação de cerâmica.** 2009. 91f. Tese (Doutorado em Odontologia). Universidade de Taubaté, UNITAU, Taubaté, SP.

GARCIA, R. H. L. et al. **Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure.** Journal of Alloys and Compounds, v. 486, n. 1-2, p. 747–753, nov. 2009.

GARCIA, R. H. L. **Síntese por co-precipitação e caracterização microestrutural do compósito cerâmico 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In: Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 50, 2006, Blumenau. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Santa Catarina, 2006

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. **Ceramic steel?** Nature, v. 258, n. 5537, p. 703–704, 25 dez. 1975.

GOGOTSI, G. A. et al. **Fracture behaviour of Y-TZP ceramics: New outcomes.** Ceramics International, v. 36, n. 1, p. 345–350, jan. 2010.

HALLMANN, L. et al. **Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia.** Journal of the European Ceramic Society, v. 32, n. 16, p. 4091–4104, dez. 2012.

- HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. **Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, v. 83, n. 3, p. 461–487, 21 dez. 2004.
- HISBERGUES, M.; VENDEVILLE, S.; VENDEVILLE, P. **Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology**. Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials, v. 88, n. 2, p. 519–29, fev. 2009.
- HOCHSCHEIDT, C. J. **Implantes dentários em zircônia: uma alternativa para o presente ou o futuro?** 2010. 139f. Monografia (Especialização em Implantodontia). Centro de Ensino Superior dos Campos Gerais – CESCAGE, Ponta Grossa, PR.
- HOLMBERG, K. **Surfactant-templated nanomaterials synthesis**. Journal of colloid and interface science, v. 274, n. 2, p. 355–64, 15 jun. 2004.
- JULIÁN-LÓPEZ, B. et al. **Key insights on the structural characterization of textured Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> nano-oxides prepared by a surfactant-free solvothermal route**. Journal of Alloys and Compounds, v. 519, p. 29–36, abr. 2012.
- KELLY, J. R.; DENRY, I. **Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview**. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, v. 24, n. 3, p. 289–98, mar. 2008.
- LAWSON, S. **Environmental degradation of zirconia ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v. 15, n. 6, p. 485–502, jan. 1995.
- LAZAR, D. R. R. **Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria**. 2002. 154f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo.
- LAZAR, D. R. R. et al. **Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: a comparative study with three commercial dental ceramics**. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials, v. 24, n. 12, p. 1676–85, dez. 2008.
- 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.
- LIU, X.-L. et al. **Solvothermal synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> nanostructures using zirconium precursor**. Materials Letters, v. 64, n. 14, p. 1591–1594, jul. 2010.
- LUGHI, V.; SERGO, V. **Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry**. Dental materials : official

publication of the Academy of Dental Materials, v. 26, n. 8, p. 807–20, ago. 2010.

MARTINS, R. **Implantes de zircônia reforçada com ítria (Y-TZP). Avaliação histomorfométrica.** 2013. 175f. Tese (Doutorado em Ciências Odontológica Aplicadas) Universidade de São Paulo, USP, Bauru, SP.

MUCCILLO, E. N. S. et al. **Preparação, sinterização e espectroscopia de impedância da zircônia parcialmente estabilizada com cálcia.** Cerâmica, v. 52, n. 323, p. 207–214, set. 2006.

NETTLESHIP, I.; STEVENS, R. **Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—A review.** International Journal of High Technology Ceramics, v. 3, n. 1, p. 1–32, jan. 1987.

NEVAREZ-RASCON, A. et al. **On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> content.** International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 27, n. 6, p. 962–970, nov. 2009.

PICONI, C.; MACCAURO, G. **Zirconia as a ceramic biomaterial.** Biomaterials, v. 20, n. 1, p. 1–25, jan. 1999.

PINHEIRO, T. B. **Processamento e Caracterização da Microestrutura e de algumas Propriedades Mecânicas da Zircônia Parcialmente Estabilizada com Ítria e da Parcialmente Estabilizada com Magnésia.** 2008. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

RIMAN R.E., **High Performance Ceramics: Surface Chemistry in Processing Technology**, edited by R. Pugh and L. Bergström (Marcel-Dekker, U.S.A. 1993), p. 29. 1993.

RODRIGUES, R. **Implantes dentários de zircônia: Biocompatibilidade e estética.** 2012. 40f. Monografia (Graduação em Odontologia). Universidade Tuiuti do Parana, UTP, Curitiba, PR.

SANTOS, H. E. S. DOS. **Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica.** 2012. 140f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, IME, Rio de Janeiro, RJ.

SCOTT, H. G. **Phase relationships in the zirconia-yttria system.** Journal of Materials Science, v. 10, n. 9, p. 1527–1535, set. 1975.

SEGAL, D. **Chemical synthesis of ceramic materials.** Journal of Materials Chemistry, v. 7, n. 8, p. 1297–1305, 1997.

SHU, Z.; JIAO, X.; CHEN, D. **Template-free solvothermal synthesis of size-controlled yttria-stabilized-zirconia hollow spheres.** Journal of Alloys and Compounds, v. 509, n. 37, p. 9200–9206, set. 2011.

SILVA, K. L. DA. **Obtenção de Nanocompósitos de Alumina- Zircônia para Aplicação como Biomaterial** Obtenção de Nanocompósitos de Alumina- Zircônia para Aplicação como Biomaterial. 2011, 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, SP.

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.

TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S. **Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: síntese e caracterização.** Cerâmica, v. 46, n. 300, p. 230–237, dez. 2000.

WINCEWICZ, K.; COOPER, J. **Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives.** Journal of Power Sources, v. 140, n. 2, p. 280–296, 2 fev. 2005.

YAMAGATA, C. **Influência das condições de síntese por precipitação nas características da zircônia estabilizada com MgO e aplicação no sistema ZrO<sub>2</sub>-MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** 2004. 190f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo, 2004.

YANG, H. et al. **Synthesis and optical properties of yttria-doped ZrO<sub>2</sub> nanopowders.** Journal of Alloys and Compounds, v. 458, n. 1-2, p. 474–478, jun. 2008.

YING, J. Y. **Design and synthesis of nanostructured catalysts.** Chemical Engineering Science, v. 61, n. 5, p. 1540–1548, mar. 2006.