



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Eunice dos Anjos Barros da Silva

Síntese de nanocompósitos à base de zircónia para aplicação em odontologia

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientador(es):

Luísa Maria Rocha Durães (CIEPQPF, Dep. de Engenharia Química)
Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa (CFisUC, Dep. de Física)

Coimbra, 2016

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com:

Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos
Produtos da Floresta



Centro de Física da UC



Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulta reconhece que os direitos de autor são pertença do autor da tese e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a referência apropriada.

This copy of the thesis has been supplied on condition that anyone who consults it is understood to recognize that its copyright rests with its author and that no quotation from the thesis and no information derived from it may be published without proper acknowledgement.

Agradecimentos

A vida académica é um longo percurso, por vezes doloroso, mas se tivermos pessoas certas ao nosso lado, tudo se torna possível. Durante esse percurso que realizei, encontrei pessoas que me apoiaram e incentivaram, a elas deixo aqui os meus sinceros agradecimentos. Não sendo viável nomeá-las todas há, no entanto aquelas a quem não posso deixar de manifestar o meu apreço e gratidão.

Em primeiro lugar queria agradecer a Deus pela força e proteção que sempre me concedeu, pois sem ele não teria conseguido chegar onde estou hoje.

Agradeço do fundo do meu coração aos meus pais, que mesmo estando longe fisicamente, nunca me deixaram faltar amor, carinho, apoio e sobretudo a confiança, mesmo nos meus momentos mais difíceis. A todos os meus irmãos e demais familiares: muito obrigada pelo apoio incessante! Graças a vós esta caminhada foi mais leve.

Às minhas orientadoras Doutora Luísa Durães e Doutora Benilde Costa, deixo a expressão da minha gratidão, por toda a paciência, preocupação demonstrada, apoio, disponibilidade sempre que precisei e também pelo incentivo contínuo. O vosso apoio foi determinante na elaboração deste trabalho. Obrigada por tornarem a realização deste possível.

Aos meus queridos amigos e colegas de casa, com os quais compartilhei momentos de alegria e tristeza em especial, a Angélica Lopes, a Christie Monteiro, a Karine Borges, a Helena Soares e a Helga Fonseca, um muito obrigada a todas pelo apoio incondicional e por muitas vezes enxugarem as minhas lágrimas.

Agradeço também, de modo particular, a todos os meus professores que me acompanharam nesta caminhada.

Gostaria ainda de agradecer:

Aos meus colegas de laboratório pela ajuda e pelas palavras amigas nos momentos de desânimo.

Ao Doutor Pedro Sidónio pela ajuda na caracterização das amostras.

Aos Doutores Amílcar Ramalho e Pedro Antunes pelo apoio e sugestões na realização do teste de microdureza.

Ao Doutor Hélio Jorge do CTCV pela disponibilidade e pelo apoio prestado na sinterização das amostras.

Agradeço também ao CIEPQPF e ao CFisUC, bem como o acesso à plataforma TAIL-UC com fundos do projeto ICT/2009/02/012/1890, QREN-Mais Centro.

Obrigada a todos!

Resumo

O presente trabalho tem em vista a síntese de nanocompósitos à base de zircónia, utilizando como estabilizante a ítria, e como reforço para inibição do envelhecimento, a alumina. Os nanocompósitos sintetizados têm como finalidade, a aplicação em odontologia.

As nanopartículas foram sintetizadas por via química sol-gel, onde foram testadas diferentes concentrações molares de ítria para a estabilização da fase tetragonal da zircónia. As nanopartículas resultantes foram secas numa estufa a 100°C/3h, moídas e depois calcinadas a 700°C e 1200°C, a fim de se obter a fase tetragonal da zircónia e α -alumina, respetivamente. As amostras foram submetidas a técnicas de análise química e estrutural: análise térmica simultânea (DSC-TG), difração de raios-X (DRX), análise elemental (AE), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrónica de varrimento (MEV/SDE).

A partir dos resultados obtidos por estas técnicas, escolheu-se a zircónia estabilizada com 3,4% mol de ítria (3,4YSZ), como sendo a mais adequada para a adição de alumina. Testaram-se diferentes concentrações de alumina e pela caracterização das amostras selecionou-se a amostra de zircónia estabilizada com 3,4 % mol de ítria e reforçada com 10 % em massa de alumina (3,4YSZ_10A) para a continuação do trabalho. As amostras de zircónia não estabilizada (Z), 3,4YSZ e 3,4YSZ_10A foram compactadas e sinterizadas a 1200°C/6h e 1500°C/3h. Posteriormente foram submetidas a testes de microdureza de Vickers e envelhecimento acelerado em saliva artificial.

Ao longo de todo este processo foi possível concluir que:

- i) A temperatura de calcinação mais adequada para a obtenção da fase tetragonal da zircónia é 700°C;
- ii) A presença de ítria inibe o crescimento de grão das partículas de zircónia;
- iii) O aumento da temperatura de sinterização provoca o crescimento dos grãos;
- iv) A ítria distribui-se uniformemente na matriz da zircónia, enquanto que a alumina é pouco solúvel na zircónia;
- v) Das amostras sinterizadas a 1200°C, o material com maior dureza foi a amostra 3,4YSZ (5,26 GPa) e o mais susceptível ao envelhecimento foi a amostra 3,4YSZ_10A. A 1500°C foi atingida maior dureza (10,63GPa) com a amostra

3,4YSZ_10A e o material com mais danos causados pelo envelhecimento foi a zircónia não estabilizada.

Os objetivos traçados para este projeto foram alcançados, na medida em que se conseguiu estabilizar a zircónia na fase pretendida, a tetragonal. Quando utilizada a temperatura de sinterização adequada (1500°C), a adição de alumina permite aumentar a dureza dos materiais e os compósitos de zircónia-íttria e zircónia-íttria-alumina não mostraram sinais de envelhecimento através do processo utilizado.

Pôde, então, concluir-se que os materiais desenvolvidos se apresentam muito promissores para à aplicação pretendida, isto é, á aplicação odontológica.

Abstract

The aim of this work is the synthesis of zirconia-based nanocomposites. Yttria was added as a phase stabilizer, as well as alumina which acts as a reinforcement that inhibits the aging of composites. The developed materials have the application in dentistry as target.

Nanoparticles were synthesized by sol-gel chemistry, testing different molar concentrations of yttria to stabilize the tetragonal phase of zirconia. The resulting nanoparticles were dried in an oven at 100°C/3h, then ground and calcined at 700°C and 1200°C in order to obtain the tetragonal phase of zirconia and α -alumina, respectively. The samples were subjected to several characterization techniques of chemical and structural analysis: simultaneous thermal analysis (DSC-TG), X-ray diffraction (XRD), elemental analysis (EA) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM/EDS). From the outcomes of these techniques, the selected sample to pursue with the addition of alumina was zirconia stabilized with 3.4 mol% yttria (3,4YSZ), due to the fact of being the most suitable promising in terms of tetragonal-stabilized phase. Different concentrations of alumina were tested and the best results were achieved with the sample composed by zirconia stabilized with 3.4 mol% of yttria and reinforced with 10 wt% of alumina (3,4YSZ_10A). Samples of non-stabilized zirconia (Z), 3,4YSZ and 3,4YSZ_10A were compacted and sintered at 1200°C/6h and 1500°C/3h. Later, the three specimen were subjected to Vickers hardness test, followed by accelerated aging through a bath in artificial saliva and further characterization.

Throughout this process, it was possible to conclude that:

- i) A temperature of 700°C is the most appropriate for calcination of the nanoparticles in order to obtain zirconia in the tetragonal phase;
- ii) The presence of yttria inhibits the grain growth of zirconia;
- iii) The increase in the sintering temperature promotes grain growth;
- iv) Yttria has an uniform distribution in the zirconia's matrix, while alumina is hardly soluble in zirconia;
- v) From the samples sintered at 1200°C, the material with the greatest hardness was 3,4YSZ (5.26 GPa) and the one more susceptible to aging was 3,4YSZ_10A. At 1500°C, the highest hardness (10.63 GPa) was achieved by the sample

3,4YSZ_10A whereas the material more prone to aging-related damage was the unstabilized zirconia.

The objectives established for this project were accomplished, by the stabilization of zirconia at the desired phase, the tetragonal one. When using an appropriate sintering temperature (1500°C), the addition of alumina can significantly increase the hardness of the nanocomposites whilst zirconia-yttria-alumina and zirconia-yttria showed no signs of aging by the used process. Therefore, it can be concluded that the materials here developed show promising features for the intended application, *i.e.* the use in dentistry, mainly for tooth repair and replacement.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	1
1.2	Motivação.....	2
1.3	Estrutura da dissertação	3
2	Características estruturais e aplicações biomédicas da zircónia.....	5
2.1	Fases da Zircónia	5
2.2	Estabilização da zircónia com ítria	6
2.3	Zircónia como biomaterial para aplicações dentárias	8
2.4	Envelhecimento da zircónia	9
2.5	Adição de alumina (Al_2O_3) à Y-TZP	12
3	Síntese de nanopartículas de zircónia: estado da arte.....	17
3.1	Mecanismo de formação de nanopartículas	17
3.2	Métodos de síntese de nanopartículas de zircónia por abordagem <i>bottom-up</i>	18
3.2.1	Método hidrotérmico	18
3.2.2	Método de precipitação química.....	19
3.2.3	Método de microemulsão	20
3.2.4	Método de decomposição térmica	23
3.2.5	Método Sol-gel	23
4	Parte experimental.....	39
4.1	Síntese pelo método sol-gel	39
4.1.1	Síntese de nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria	39
4.1.2	Síntese de nanopartículas de zircónia reforçadas com alumina.....	41
4.1.3	Calcinação das nanopartículas	43
4.2	Processo de envelhecimento das nanopartículas.....	44
4.2.1	Síntese de saliva artificial	44
4.2.2	Preparação do material	45
4.2.3	Envelhecimento em saliva artificial.....	46
4.3	Caracterização química e estrutural	47
4.3.1	Análise elemental.....	47
4.3.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
4.3.3	Análise térmica simultânea (DSC-TG).....	50
4.3.4	Difração de raios-X (DRX)	52

4.3.5	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV).....	54
4.4	Caracterização mecânica.....	55
4.4.1	Microdureza.....	55
5	Resultados e Discussão.....	59
5.1	Aparência das nanopartículas sintetizadas.....	59
5.2	DSC-TG.....	60
5.2.1	Nanopartículas de zircônia e zircônia-íttria.....	60
5.2.2	Nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-íttria-alumina.....	63
5.3	DRX.....	64
5.3.1	Nanopartículas de zircônia e zircônia-íttria.....	67
5.3.2	Nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-íttria-alumina.....	72
5.4	Análise elemental.....	79
5.4.1	Nanopartículas de zircônia e zircônia-íttria.....	79
5.4.2	Nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-íttria-alumina.....	82
5.5	FTIR.....	83
5.5.1	Nanopartículas de zircônia e zircônia-íttria.....	83
5.5.2	Nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-íttria-alumina.....	86
5.6	MEV.....	88
5.6.1	Nanopartículas de zircônia e zircônia-íttria.....	88
5.6.2	Nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-íttria-alumina.....	90
5.7	SDE.....	92
5.8	Compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C.....	94
5.8.1	Microestrutura dos compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C.....	94
5.8.2	Propriedades mecânicas dos compactos sinterizados.....	95
5.9	Envelhecimento dos compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C.....	97
5.9.1	DRX.....	97
5.9.2	MEV.....	106
6	Conclusões.....	111
7	Perspetivas de trabalho futuro.....	113
	Referências bibliográficas.....	115
	Anexos.....	123
	Anexo A – Espectro FTIR da ítria.....	123
	Anexo B – Micrografia MEV da amostra Z_1500_E.....	123

Índice das tabelas

Tabela 1- Sumário das fases da zircónia (adaptado de [5]).	6
Tabela 2 - Propriedades mecânicas da zircónia estabilizada com ítria [18], [19].	9
Tabela 3 - Comparação das diferentes propriedades mecânicas de alumina (Al_2O_3), zircónia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), alumina reforçada com zircónia (ZTA) e zircónia reforçada com alumina (ATZ) [28], [39].	15
Tabela 4 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia realizados usando o sol-gel.	28
Tabela 5 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria utilizando sol-gel e co-precipitação.	30
Tabela 6 - Estudos realizados no âmbito de síntese de nanopartículas de zircónia/alumina por sol-gel.	35
Tabela 7 - Percentagens mássica e molar das fases presentes nas partículas de zircónia estabilizadas com ítria obtidas pelo método sol-gel.	40
Tabela 8 – Quantidade mássica dos precursores de zircónia e ítria utilizados na síntese pelo método sol-gel.	40
Tabela 9 - Percentagens mássica de zircónia, zircónia estabilizada com 3,4 mol% de ítria e alumina utilizadas para a síntese de nanopartículas de zircónia reforçadas com alumina.	42
Tabela 10 - Quantidades mássicas dos precursores de zircónia, ítria e alumina utilizados na síntese de nanopartículas de zircónia reforçadas com alumina.	42
Tabela 11 – Amostra de zircónia calcinada a diferentes temperaturas e nomenclatura das amostras resultantes.	43
Tabela 12 – Amostras calcinadas a 700°C e 1200°C e respetiva nomenclatura.	44
Tabela 13 – Composição da saliva artificial em 100 mL de solução [77].	45
Tabela 14 – Nomenclatura dos compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C, antes e após o envelhecimento.	46
Tabela 15 – Valores da temperatura dos picos endotérmico e exotérmico, e perda de massa das nanopartículas de zircónia e zircónia-ítria.	62

Tabela 16 - Valores da temperatura dos picos endotérmicos e exotérmico, e perda de massa das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina.	64
Tabela 17 - Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia calcinadas a diferentes temperaturas.	66
Tabela 18 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia e zircónia estabilizada com ítria calcinadas a 700°C.	69
Tabela 19 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia e zircónia estabilizada com ítria calcinadas a 1200°C.	72
Tabela 20 - Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina sem tratamento térmico.	74
Tabela 21 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinadas a 700°C.	76
Tabela 22 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinadas a 1200°C.	78
Tabela 23 - Análise elemental das partículas de zircónia e zircónia-íttria sem tratamento térmico.	80
Tabela 24 – Análise elemental das partículas de zircónia e zircónia-íttria calcinadas a 700°C.	81
Tabela 25 – Análise elemental das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina sem tratamento térmico.	82
Tabela 26 - Análise elemental das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinada a 700°C.	83
Tabela 27 – Microdureza Vickers das amostras Z, 3,4YSZ e 3,4YSZ_10A sinterizadas a 1200°C.	95
Tabela 28 - Microdureza Vickers das amostras Z, 3,4YSZ e 3,4YSZ_10A sinterizadas a 1500°C.	96
Tabela 29 - Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras sinterizadas a 1200°C, antes e após do envelhecimento.	100
Tabela 30 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras sinterizadas a 1500°C, antes e após o envelhecimento.	104

Índice de figuras

Figura 1- Estruturas cristalinas da zircónia a diferentes temperaturas e baixa pressão (adaptado de [6]): (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica (adaptado de [6]).	6
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio do sistema de zircónia-ítria [15].	7
Figura 3- Representação esquemática do processo de envelhecimento: (a) transformação de fase t-m acompanhada pela formação de microfissura; (b) possível mecanismo de interação da água com as partículas de zircónia proposto por Yoshimura e colaboradores (adaptado de [16], [25]); (c) expansão de volume de cerca de 4%, que provoca tensões nos grãos; (d) entrada de água ao longo do volume do material com um gradual aumento de grãos transformados e formação de rugosidade na superfície no material (adaptado de [26]).	11
Figura 4- Diagrama de equilíbrio do sistema zircónia-alumina [35].	14
Figura 5 – Gráfico de LaMer para a formação das nanopartículas (adaptado de [46]).	18
Figura 6- Mecanismo de formação de nanopartículas pelo método de microemulsão (adaptado de [56]).	22
Figura 7 – Representação esquemática da hidrólise de um sal de metal (adaptado de [59]).	24
Figura 8 - Representação esquemática de uma reação de condensação de um sal de metal em sol-gel (adaptado de [59]).	25
Figura 9 - Representação esquemática da hidrólise de alcóxidos de metal: (1) básica e (2) ácida (adaptado de [61]).	25
Figura 10 - Representação esquemática de uma reação de condensação em sol-gel (adaptado de [61]).	26
Figura 11 – Representação do método sol-gel.	27
Figura 12 – Montagem experimental utilizada para a síntese das nanopartículas por sol-gel.	41
Figura 13 – Pastilhas de nanopartículas de zircónia preparadas para o teste de envelhecimento acelerado.	46
Figura 14 - Indentação pelo teste de microdureza Vickers [86].	56
Figura 15 – Nanopartículas de zircónia sintetizadas por sol-gel, após a centrifugação.	59

Figura 16 – Nanopartículas de zircónia (a), zircónia-íttria (b) e zircónia-íttria-alumina (c) sintetizadas pelo método sol-gel, depois de secas e moídas.	60
Figura 17 – Termogramas da análise térmica simultânea (DSC-TG) às nanopartículas de zircónia e zircónia-íttria.	61
Figura 18 - Termogramas da análise térmica simultânea (DSC-TG) das nanopartículas de zircónia sem/com ítria e reforçadas com alumina.	63
Figura 19 - Difratoogramas da zircónia para diferentes temperaturas de calcinação.	65
Figura 20 – Difratoograma das nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria sem tratamento térmico.	67
Figura 21 – Difratoogramas das nanopartículas de zircónia estabilizadas ou não com ítria e calcinadas a 700°C.	68
Figura 22 – Difratoograma das nanopartículas de zircónia calcinadas a 1200°C.	70
Figura 23 – Difratoograma das nanopartículas zircónia estabilizada com 3,4% mol de ítria e calcinadas a 1200°C: (a) difratograma completo; (b) uma ampliação.	71
Figura 24 – Difratoogramas das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina sem tratamento térmico.	73
Figura 25 – Difratoogramas das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinadas a 700°C.	75
Figura 26 – Difratoogramas das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinadas a 1200°C.	77
Figura 27 – Espetros de FTIR dos precursores de zircónia e ítria, e das nanopartículas de zircónia com/sem ítria, não calcinadas e calcinadas a 700°C.	84
Figura 28 – Espetros de FTIR das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina, não calcinadas, calcinadas a 700°C e 1200°C.	87
Figura 29 – Micrografias de MEV das nanopartículas de zircónia e zircónia estabilizada com ítria sem tratamento térmico e calcinadas a 700°C.	89
Figura 30 - Micrografias de MEV das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina sem tratamento térmico.	90
Figura 31 - Micrografias de MEV das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinadas a 700 e 1200°C.	91

Figura 32 – Mapas de SDE da amostra 3,4YSZ_10A sem tratamento térmico, relativamente aos elementos zircónio (Zr), ítrio (Y) e alumínio (Al).	92
Figura 33 - Mapas de SDE da amostra 3,4YSZ_10A calcinada a 1200°C, relativamente aos elementos zircónio (Zr), ítrio (Y) e alumínio (Al) e a junção dos três elementos.	93
Figura 34 – Micrografias das amostras sinterizadas a 1200°C e 1500°C.	94
Figura 35 – Difrátogramas (ampliados) das amostras sinterizadas a 1200°C antes e após o envelhecimento em saliva artificial. Nas amostras Z_1200_S e Z_1200_SE, (a) corresponde ao difratograma completo e (b) é uma ampliação.	98
Figura 36 – Difrátogramas (ampliados) das amostras sinterizadas a 1500°C antes e após o envelhecimento.	102
Figura 37 – Micrografias dos compactos sinterizados a 1200°C antes e após o envelhecimento em saliva artificial.	106
Figura 38 – Micrografias dos compactos sinterizados a 1500°C, antes e depois o envelhecimento em saliva artificial.	108

Acrónimos

AE - Análise elemental

ATZ- Zircónia reforçada com alumina (*Alumina Toughned Zirconia*)

DRX - Difração de raios-X

DSC-TG – Análise térmica simultânea: calorimetria diferencial de varrimento e análise termogravimétrica (*Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetry*)

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FSZ - Zircónia totalmente estabilizada (*Fully Stabilized Zirconia*)

LTD - *Low Temperature Degradation*

MEV - Microscopia Eletrónica de Varrimento

PSZ - Zircónia parcialmente estabilizada com ítria (*Partially Stabilized Zirconia*)

YSZ - Zircónia estabilizada com ítria (*Yttrium Stabilized Zirconia*)

TZP - Zircónia tetragonal policristalina (*Tetragonal Zirconia Polycrystalline*)

SDE - Espetroscopia de energia dispersiva de raios-X

ZTA - Alumina reforçada com zircónia (*Zirconia Toughned Alumina*)

1 Introdução

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo conseguir a síntese de nanopartículas à base de zircónia, pelo método sol-gel, para aplicações em odontologia.

Com base na literatura, a fase cristalina mais investigada para esta aplicação é a tetragonal. Deste modo, pretende-se sintetizar nanopartículas de zircónia nesta fase, utilizando como estabilizador a ítria. De forma a determinar a quantidade ótima de ítria a utilizar e estudar as alterações induzidas por esta aditivação, sintetizou-se a zircónia estabilizada com diferentes concentrações de ítria.

A degradação da zircónia causada pelas transformações de fase constitui a maior limitação deste material. Para controlar o envelhecimento da zircónia, para além da adição de ítria à matriz da zircónia, introduziu-se também alumina na sua matriz (uma alternativa muito utilizada para diminuir o envelhecimento da zircónia). Pela análise da estrutura dos materiais obtidos, foi escolhido o material estabilizado com ítria mais adequado e neste testaram-se diferentes concentrações de alumina.

Para fazer a análise da composição e microestrutura dos materiais sintetizados foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: microscopia eletrónica de varrimento (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica simultânea (DSC-TG) e análise elemental (AE). Os materiais foram também submetidos ao teste de microdureza.

O método de envelhecimento hidrotérmico, constitui uma ferramenta importante para a avaliação da durabilidade de um material à base de zircónia *in vivo*, ou seja, fazendo uso da temperatura e água sob determinadas condições, é possível “prever” as alterações que podem ocorrer nestes materiais quando no organismo num dado período de tempo de uma forma rápida. Para ter condições próximas daquelas dos materiais sintetizados no organismo (boca), realizou-se o envelhecimento acelerado destes em saliva artificial. Após o envelhecimento, estes materiais foram novamente avaliados utilizando o MEV e DRX.

Assim, o que se espera obter com este projeto são materiais constituídos por zircónia tetragonal estabilizada com ítria e compósitos destes materiais com adição de α -alumina,

Capítulo 1

resistentes ao envelhecimento (degradação *in vivo*) e com aspeto semelhante ao dos dentes naturais.

1.2 Motivação

A preocupação com a estética é um fator que tem crescido cada vez mais com o tempo. Desde a antiguidade que o ser humano tem valorizado os seus dentes, pois estes para além da sua função principal no organismo (a mastigação) proporcionam boa aparência interferindo diretamente com a autoestima, que por sua vez afeta o relacionamento social e também a vida profissional. Como muitos dizem “o sorriso é o nosso cartão-de-visita”. Mas, ter dentes bonitos e saudáveis nem sempre é fácil. Causas como doenças periodontais avançadas e acidentes levam muitas vezes à deterioração e possível perda dos dentes.

A procura de alternativas mais eficazes para contornar os problemas relacionados com os dentes e a sua durabilidade foi e continua a ser um desafio. A biocompatibilidade, a durabilidade e boa aparência/coloração vêm sendo as maiores preocupações na escolha de materiais para aplicações odontológicas. Os primeiros esforços na busca de materiais para estas aplicações foram um fracasso em termos de biocompatibilidade e osseointegração. Em meados dos anos 60 foi descoberta a capacidade do titânio ser um possível material para implantes dentários [1]. Por muito tempo o titânio e as ligas de titânio foram utilizados para a produção de implantes dentários, nomeadamente de pilares dentários, mas devido a vários problemas causados (alergias, aparência escura na gengiva devido a libertação de iões, entre outros) provou-se que estes não são as melhores apostas para estas aplicações.

De todos os materiais estudados, a utilização de biocerâmicos mostrou ser a solução mais eficaz. Dentre estes materiais destaca-se a zircónia, que devido às suas boas propriedades mecânicas, boa biocompatibilidade e aspeto semelhante aos dentes naturais, vem sendo considerada por muitos como um material de excelência para a aplicação em causa. A zircónia pura, por si só, não apresenta as melhores propriedades, sendo necessário, por isso, estabilizá-la. Mesmo após a estabilização, utilizando óxidos como a ítria, há confirmação de que ocorre a transformação de fase tetragonal-monoclínica sendo esta a principal causa de degradação deste material *in vivo*. Apesar de já existirem alguns progressos neste âmbito, a busca incessante por uma melhor solução é uma realidade.

Capítulo 1

Os materiais à escala nanométrica têm conquistado cada vez mais espaço na área científica devido às suas propriedades únicas. Comparativamente aos materiais micrométricos, estes apresentam uma maior área de superfície, o que lhes confere uma maior capacidade reativa, boas propriedades mecânicas, óticas e magnéticas.

Todos os aspetos referidos oferecem uma motivação para o estudo de nanopartículas de zircónia e pela procura de melhores meios para combater o seu envelhecimento e possível degradação no organismo. A combinação de percentagens adequadas de óxidos, como ítria, alumina e zircónia, usando um método de síntese fácil, económico e que proporcione bons resultados como o método sol-gel, mostram ser uma aposta viável para atingir os objetivos deste projeto, e deste modo dar o nosso contributo para a ciência e construção de sorrisos bonitos e confiantes.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação é constituída por sete capítulos.

No presente capítulo (Capítulo 1) são apresentados os objetivos deste trabalho e as motivações que incentivaram a realização do mesmo.

O Capítulo 2 compreende as características estruturais da zircónia, como as suas fases cristalinas e a estabilização destas por meio da utilização de óxidos. Também inclui a descrição do material à base de zircónia utilizada para aplicações biomédicas, centrando-se em aplicações odontológicas. É descrito o processo de envelhecimento provocado pela transformação de fase tetragonal-monoclínica e são apresentados possíveis meios para combater esse envelhecimento.

No Capítulo 3 são apresentados os métodos em solução mais relevantes existentes para a síntese de nanopartículas de zircónia, sendo dada maior ênfase ao método sol-gel, uma vez que este foi o método de eleição utilizado para as sínteses deste trabalho. Este capítulo compreende também o estado da arte, onde se encontram alguns estudos que serviram de base para a realização da parte experimental.

No Capítulo 4 é descrito o procedimento experimental utilizado para a síntese e calcinação das nanopartículas desenvolvidas e o método de envelhecimento empregue.

Capítulo 1

Adicionalmente, compreende a descrição das técnicas de caracterização química e estrutural e de caracterização mecânica das partículas sintetizadas.

No Capítulo 5 são discutidos os resultados obtidos, tendo como base cada técnica de caracterização utilizada.

Já o Capítulo 6 consiste na apresentação das conclusões que foi possível retirar a partir da análise dos resultados apresentados no capítulo anterior. Por fim, no Capítulo 7 são apresentadas as perspectivas de trabalho futuro.

2 Características estruturais e aplicações biomédicas da zircónia

O nome zircónio deriva da palavra persa “Zar”-“gun”, que significa “cor dourada”. Este elemento não se encontra na natureza na sua forma livre, sendo encontrado em minérios sob a forma de zircão ($ZrSiO_4$) e *baddeleyite* (ZrO_2). Foi descoberto em 1789 pelo químico Martin Heinrich Klaproth, e só mais tarde, em 1824, foi isolado pela primeira vez por Jöns Jacob Berzelius [2].

O dióxido de zircónio (ZrO_2), mais conhecido por zircónia, tem sido amplamente estudado e utilizado em inúmeras aplicações como material de revestimento, sensores de gás e também como biomaterial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, boas propriedades óticas, baixa radioatividade e por ser um material biocompatível. Em biomedicina, a zircónia tem sido mais utilizada no fabrico de próteses ortopédicas e odontológicas [2]–[4].

2.1 Fases da Zircónia

A zircónia pode apresentar diferentes fases sólidas, dependendo da temperatura e pressão a que se encontra sujeita. A uma pressão atmosférica normal e temperatura ambiente, ela encontra-se na sua forma estável, monoclinica; com o aumento da temperatura, a partir de $1170^{\circ}C$, verifica-se uma mudança de fase para tetragonal; a fase cúbica é obtida para temperaturas superiores a $2370^{\circ}C$; ainda é possível encontrar a fase ortorrômbica com o aumento da pressão [5]–[7]. Na Figura 1 e Tabela 1 encontram-se representadas as estruturas cristalinas da zircónia e as características de cada fase, respetivamente.

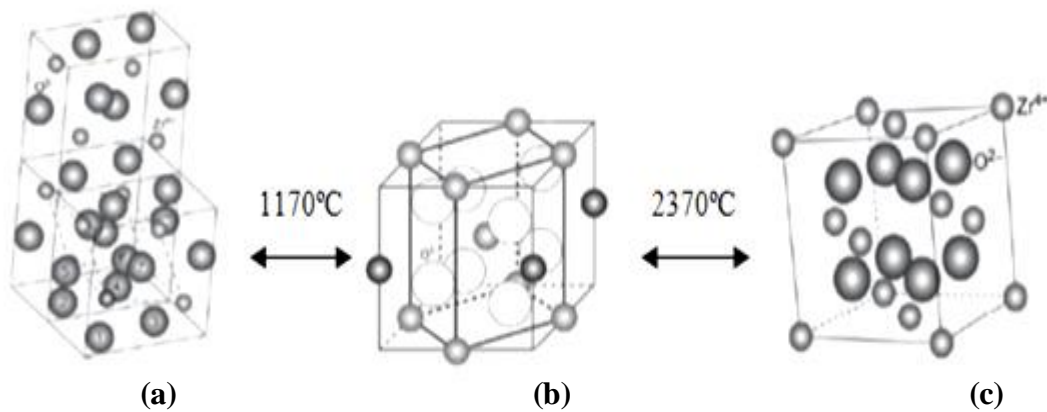


Figura 1- Estruturas cristalinas da zircónia a diferentes temperaturas e baixa pressão (adaptado de [6]):
 (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica (adaptado de [6]).

Tabela 1- Sumário das fases da zircónia (adaptado de [5]).

Fase	Grupo espacial	Parâmetros de rede (nm)			Densidade (g/cm ³)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Monoclinica	P2 ₁ /c	0,51454	0,52075	0,53107	5,83
Tetragonal	P4 ₂ /nmc	0,5094	0,512	0,5177	6,08
Cúbica	Fm3m	0,512	0,512	0,512	5,65

2.2 Estabilização da zircónia com ítria

A diminuição da temperatura na zircónia pura leva às transformações de fases cúbica-tetragonal (c-t) e tetragonal-monoclinica (t-m). A transformação t-m verifica-se para uma temperatura de aproximadamente 1000°C, sendo tipicamente conhecida como uma transformação martensítica [7]. Esta transformação de fase leva a uma expansão de volume de cerca de 4%, fazendo com que haja formação de microfissuras nos grãos, e posteriormente a falha do material. Este fenómeno é conhecido como envelhecimento do material. Para contornar as transformações de fase, fazendo com que as fases tetragonal e cúbica sejam estáveis a baixas temperaturas, vários óxidos estabilizadores como CaO, MgO, Y₂O₃ e CeO têm sido adicionados à zircónia [8]–[10]. Devido às vantagens do óxido de ítria (Y₂O₃) relativamente à transformação de fase tetragonal-monoclinica e ao seu papel no aumento da tenacidade da zircónia, este tem sido o óxido mais utilizado para a estabilização [6], [11],

Capítulo 2

[12]. A adição de óxido de ítria na matriz da zircónia provoca a substituição de iões Zr^{4+} por inclusão de Y^{3+} , processo pelo qual se dá a formação de lacunas de oxigénio, impedindo deste modo a mudança de fase a temperaturas elevadas [13], [14].

Dependendo do teor do estabilizante, alto ou baixo, a zircónia é classificada como zircónia totalmente estabilizada (FSZ- *Fully Stabilized zirconia*) e zircónia parcialmente estabilizada (PSZ- *Partially Stabilized Zirconia*), respetivamente [7].

O diagrama de equilíbrio de zircónia-ítria encontra-se representado na Figura 2. Nele pode-se observar a variação das fases da zircónia estabilizada com ítria, tendo em consideração a temperatura e a quantidade de $YO_{1,5}$ [15].

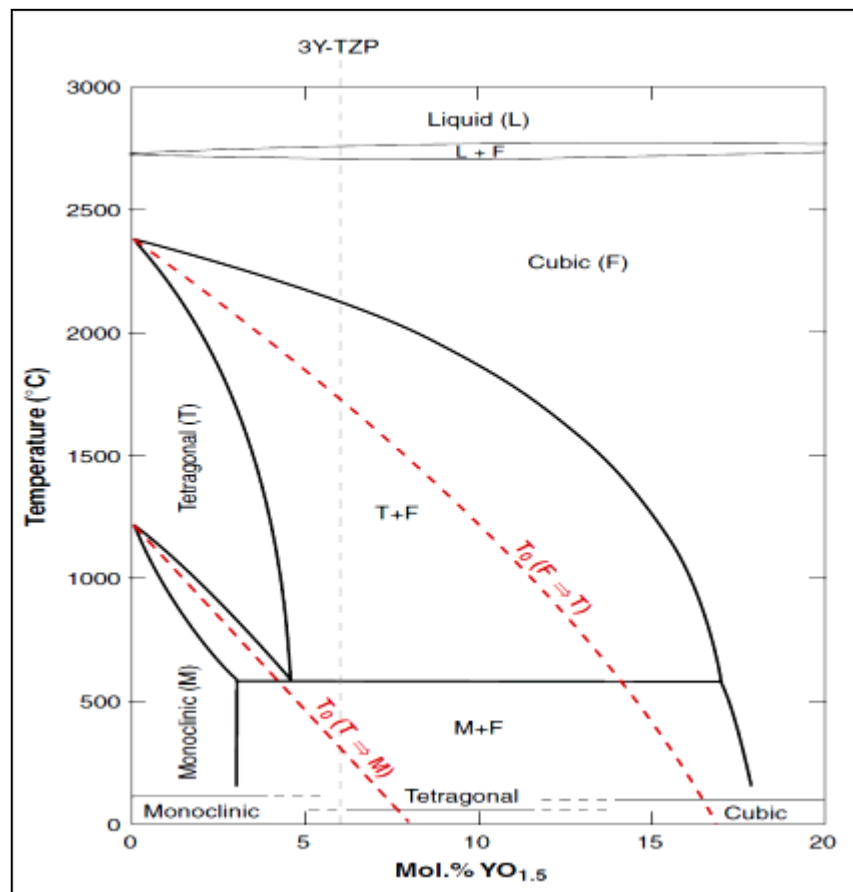


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio do sistema de zircónia-ítria [15].

Neste diagrama, as linhas pontilhadas a vermelho mostram as regiões de desequilíbrio, onde ocorrem as transformações de fase tetragonal-monoclínica e cúbica-tetragonal [15]. Da observação do diagrama, nota-se que há uma diminuição da temperatura de transformação da fase tetragonal para monoclínica com o aumento da concentração de ítria. Para uma quantidade de ítria mais elevada, a fase cúbica fica totalmente estabilizada [5].

2.3 Zircónia como biomaterial para aplicações dentárias

A utilização de zircónia em biomedicina já é antiga, sendo o primeiro registo referente ao ano 1969 [2]. Em 1989 foi realizada a sua primeira utilização em cirurgia ortopédica, para a substituição total da anca [2]–[4]. Porém o seu uso em odontologia é mais recente, tendo sido apenas introduzida em 1990 em combinação com a técnica de conceção/fabrico CAD/CAM (*Computer Aided Design/ Computer Aided Machining*). Nesta área ela tem sido empregue na produção de pilares, coroas e próteses dentárias fixas [16].

A biocompatibilidade, a durabilidade em vivo e as boas propriedades estéticas são características fundamentais no que toca ao uso de um material em aplicações odontológicas. Neste sentido, o material à base de zircónia mais utilizado em odontologia é a zircónia tetragonal policristalina (TZP) com adição de 2-3% de ítria (Y-TZP) [14], [16], [17]. As suas boas propriedades mecânicas (Tabela 2) traduzem-se numa resistência à flexão elevada, de 1200 MPa, elevada tenacidade à fratura ($9 \text{ MPa m}^{1/2}$) e módulo de Young de 200 GPa [18], [19]. Estas características são importantes para aplicações de elevada transferência de carga, como no caso dos implantes dentários, uma vez que estes se encontram sujeitos a grandes forças provenientes da mastigação, sendo as forças de maior intensidade cerca de 206 N e 290 N para as mordidas de maiores intensidades dentro do limite estético [16]. A cor branca da Y-TZP, semelhante à dos dentes, o seu baixo potencial para colonização bacteriana, elevada biocompatibilidade, verificada pela ausência de iões metálicos no tecido circundante quando implantada, torna-a mais apropriada para uso em odontologia do que o titânio e ligas metálicas [18].

O uso de implantes de titânio em odontologia revelou sérios problemas, relacionados com o aumento de iões de titânio em redor dos implantes. Estes provocam alergias e uma cor escura na gengiva. Também, vários estudos revelaram um aumento significativo de concentrações de titânio no pulmão, fígado, baço e rim após a inserção destes implantes [20]. Todos estes aspetos contribuíram negativamente para a continuação do uso deste material em odontologia.

Capítulo 2

Tabela 2 - Propriedades mecânicas da zircónia estabilizada com ítria [18], [19].

Propriedades mecânicas	
Densidade	6,08 g/cm ³
Microdureza	1000-1300 HV
Resistência à flexão	1200 MPa
Resistência à compressão	2200 MPa
Tenacidade à fratura	9 MPa m ^{1/2}
Módulo de Young	200 GPa
Coefficiente de expansão térmica	11x10 ⁻⁶ K ⁻¹

2.4 Envelhecimento da zircónia

O uso de zircónia em aplicações biomédicas apresenta, contudo, limitações devido ao fator envelhecimento, consequência da transformação de fase tetragonal-monoclínica. Em 2001, foram descobertos muitos casos de falhas de próteses da cabeça do fémur à base de zircónia, da empresa *Saint Gobain Desmarquest*, num espaço curto de tempo [15], [16], [18]. Estas próteses apresentavam rugosidades na sua superfície e porosidade, o que permitiu a entrada de água e consequente fratura do material. Hoje tem-se o conhecimento que estas falhas foram derivadas do fenómeno conhecido como degradação a baixa temperatura (LTD - *Low Temperature Degradation*) da zircónia. A LTD tem influência direta na redução da resistência, densidade e aumento no conteúdo de fase monoclínica do material [18], [21]. O fenómeno de transformação de fase t-m que acompanha a LTD ocorre espontaneamente quando o material é exposto a baixa temperatura (20-300°C) à presença de água ou vapor [22], sendo o intervalo de temperatura mais crítico em 200-300°C [23]. No organismo este material encontra-se sujeito tanto a baixas temperaturas, como a flutuações de concentrações de ácidos e bases e à presença de água, tornando-se um ambiente propício para a transformação de fase tetragonal-monoclínica [16].

Os fatores que podem estar na origem da transformação de fase t-m podem ser diversos como o tamanho do grão, a percentagem de ítria no material, orientação dos grãos da superfície, tensão superficial residual, e também a presença da fase cúbica. O tamanho do grão está intimamente relacionado com as condições de sinterização utilizadas e a quantidade de agente estabilizante. Quando a zircónia é submetida a temperaturas de sinterização elevadas por longos períodos de tempo, obtém-se grãos maiores, assim como uma pequena

Capítulo 2

quantidade de ítria gera também grãos de maiores dimensões, mais suscetíveis à transformação. A presença de fase cúbica facilita a transformação de fase, uma vez que incorpora maior quantidade de ítria na fase cúbica deixando parte da fase tetragonal com pouca ítria e, assim, mais sensível à transformação t-m. Uma das formas de controlar a transformação de fase é a diminuição do tamanho do grão e/ou aumento do teor de estabilizante [23], porém este método não é o mais adequado, porque aumentando o teor de estabilizante, a partir de um certo valor obtém-se maior quantidade de fase cúbica, que como mostrado acima não é vantajoso para a aplicação em vista.

A transformação t-m é descrita como um processo de nucleação e crescimento, tendo início na superfície do material, em grãos individuais, e propagando-se para todo o volume [24]. Esta transformação provoca uma expansão de volume de aproximadamente 4%, que apresenta tanto vantagens como desvantagens, pela formação de microfissuras na superfície do material. Nas bordas destas microfissuras é exercida uma tensão de compressão que impede a sua propagação, levando ao aumento da tenacidade do material. Por outro lado, estas microfissuras permitem a entrada de água no material, o que faz com que a transformação de fase da superfície do material se propague gradualmente para o interior deste, dando origem à formação de microfissuras. Como consequência, verifica-se a formação de rugosidades e poros no material, os quais favorecem a sua degradação. Na Figura 3 estão representados os fenômenos que estão na base de processo de envelhecimento. Esta representação tem como base o mecanismo de interação da água com a zircônia proposta por Yoshimura e colaboradores [16]. Este mecanismo é descrito de forma sintética em três etapas principais (Figura 3(b)): (1) adsorção da água pela ligação de Zr-O; (2) reação envolvendo a troca simultânea de elétrons e prótons; (3) formação de hidroxilos na superfície do material [25].

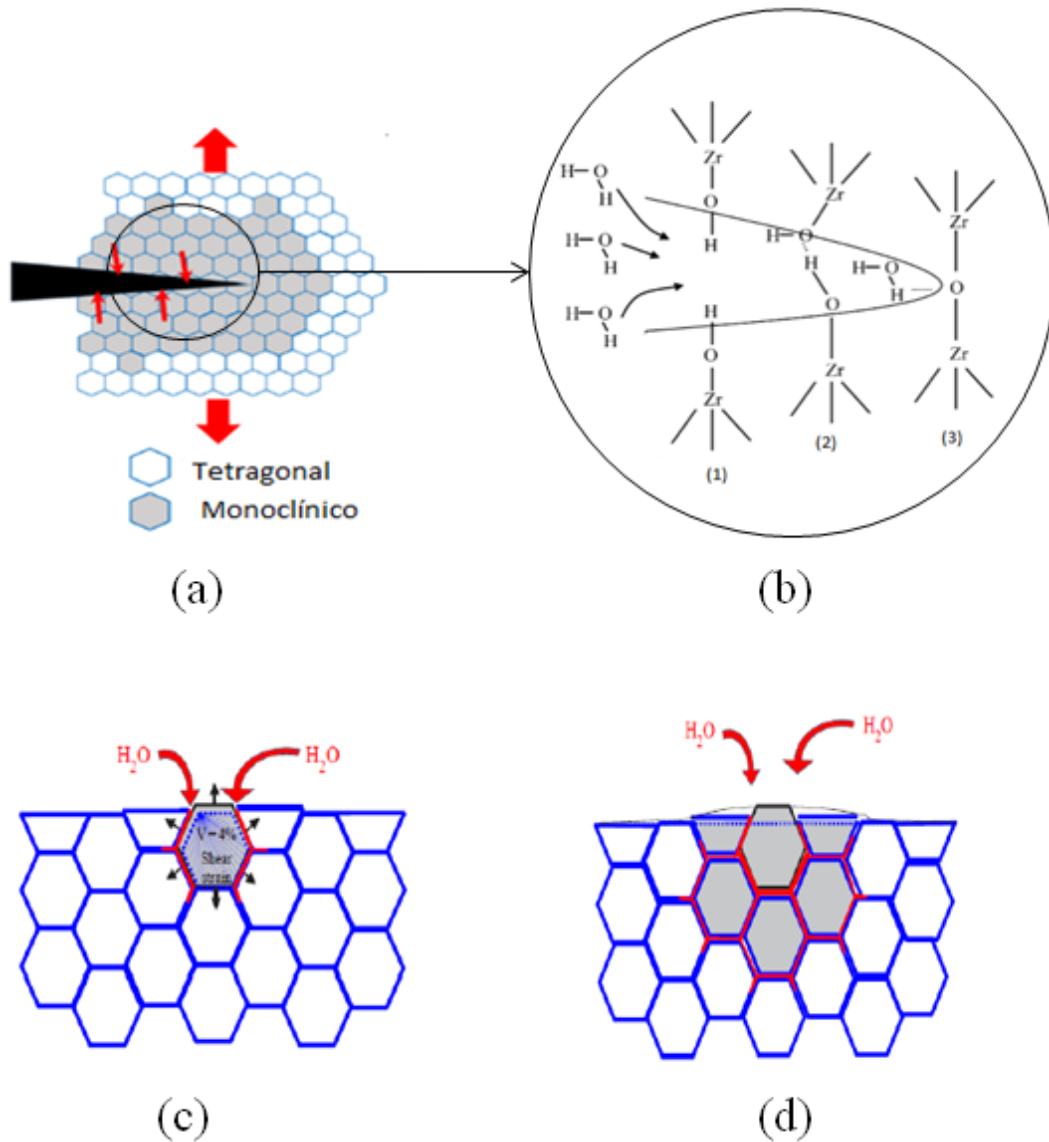


Figura 3- Representação esquemática do processo de envelhecimento: (a) transformação de fase t-m acompanhada pela formação de microfissura; (b) possível mecanismo de interação da água com as partículas de zircônia proposto por Yoshimura e colaboradores (adaptado de [16], [25]); (c) expansão de volume de cerca de 4%, que provoca tensões nos grãos; (d) entrada de água ao longo do volume do material com um gradual aumento de grãos transformados e formação de rugosidade na superfície no material (adaptado de [26]).

Várias foram as teorias propostas para a explicação da transformação t-m na presença de água. Lange *et al.*, defendem o *mecanismo de desestabilização*, em que a reação da água com Y_2O_3 leva a formação de $Y(OH)_3$ e consequente redução da quantidade de ítria no material, o que provoca a desestabilização da fase tetragonal e transformação de fase para monoclinica [8], [16]. Segundo Yoshimura e colaboradores [16], o vapor de água quebra as ligações Zr-O e o movimento do grupo OH, pelo preenchimento dos vazios de oxigênio, gera uma tensão no material que provoca a formação de defeitos na rede. Estes permitem a difusão de água e consequente formação de microfissuras levando à degradação do material. Este

processo de degradação é conhecido como *mecanismo de corrosão* [8], [16]. Por outro lado, Chevalier *et al.* defendem que é o íão O^{2-} resultante da dissociação da água, e não o OH, o responsável pelo preenchimento das lacunas de oxigénio, o que causa a desestabilização e consequente degradação do material [16]. Também a degradação pela interação da água com a zircónia é explicada *pelo mecanismo de transformação induzida por tensão*, em que a interação da água com os grãos da superfície causa uma tensão de expansão nestes, e consequente difusão da água; o que acarreta a formação de $Y(OH)_3$, de microfissuras e posteriormente degradação do material [8], como referido para o mecanismo de desestabilização.

O estudo de envelhecimento da zircónia tem sido realizado recorrendo a métodos de envelhecimento rápido, destacando-se o envelhecimento isotérmico e hidrotérmico [8], [27]. O método isotérmico consiste na aplicação de um tratamento térmico ao material a uma temperatura constante (por exemplo de 76,85°C a 526,85°C [28]) durante um certo período de tempo, seguida de um arrefecimento rápido [28], [29]. Este, também pode ser realizado em sucessivas etapas, variando o tempo e a temperatura, sendo cada etapa do tratamento térmico intercalada por intervalos de arrefecimento [28]. Estas duas variáveis variam de estudo para estudo. O mais utilizado é o hidrotérmico, por simular melhor o ambiente fisiológico. O teste de envelhecimento hidrotérmico tem como base o trabalho realizado por Chevalier e colaboradores [30]. Segundo estes investigadores, quando a zircónia é exposta a um processo de envelhecimento rápido na autoclave (1h), na presença água, a temperatura de 134°C e pressão de 2 bar, equivale a um tempo de vida deste em vivo de 3-4 anos a 37°C [15], [30]. Utilizando técnicas como difração de raios X (DRX) é possível determinar a percentagem de fase monoclinica proveniente do envelhecimento e assim pode-se contabilizar se houve ou não transformação de fase. Sabendo que a quantidade de fase monoclinica aumenta com o tempo de envelhecimento, este método constitui uma ferramenta proeminente para extrapolar a durabilidade do material em vivo a longo prazo [24], [30].

2.5 Adição de alumina (Al_2O_3) à Y-TZP

Os testes de envelhecimento têm mostrado que somente a adição de ítria à zircónia não tem sido suficiente para impedir o envelhecimento deste material, pois estes têm revelado uma quantidade apreciável de fase monoclinica após um certo período de tempo, resultante da transformação de fase t-m [21], [25]. Neste sentido, várias têm sido as tentativas em prol do

Capítulo 2

desenvolvimento de soluções para diminuir ou impedir a transformação de fase da zircónia em ambientes húmidos, nomeadamente o organismo. A adição de alumina (Al_2O_3) tem sido uma das hipóteses bastante estudada para este fim [21], [25]–[28].

Tal como a zircónia, a alumina é um material bioinerte e biocompatível. O seu uso como biomaterial é anterior ao da zircónia; em 1930 foi patenteado por Rock na Alemanha [31]. Em 1965 foi patenteado o primeiro implante dentário totalmente feito em alumina por Sandhaus e, cinco anos depois (1970), este material foi utilizado pela primeira vez em cirurgia ortopédica [31].

Das muitas fases cristalográficas da alumina existentes, a γ -alumina e a α -alumina são as mais utilizadas para inúmeras aplicações, pelas suas distintas propriedades, como a elevada área de superfície da γ -alumina e elevada dureza da α -alumina [32]. Em biomedicina a α -alumina é a mais utilizada, devido à elevada energia de ligação das suas ligações iónico-covalentes, sendo um dos óxidos mais estáveis [31]. Porém, este material à temperatura ambiente é frágil sob tensão, apresentando uma tenacidade à fratura de aproximadamente $3 \text{ MPa m}^{1/2}$ [33]. Assim, não mostra uma deformação plástica antes da fratura, e uma vez iniciada a fratura, ela propaga-se rapidamente (fratura frágil) [31]. Para superar esta limitação, têm-se adicionado óxidos a esta, tal como a zircónia. A junção de alumina e zircónia funciona então como reforço das propriedades tanto da alumina como da zircónia [34].

Na Figura 4 encontra-se representado o diagrama binário de equilíbrio de fases alumina-zircónia [35]. De acordo com este diagrama, a transformação de fase completa da zircónia cúbica para tetragonal dá-se à temperatura de 2260°C . À temperatura de 1860°C , ocorre uma transformação eutética da zircónia tetragonal com 58% de alumina. A transformação da zircónia tetragonal para monoclinica ocorre a 1150°C . A zircónia e alumina no estado líquido apresentam uma miscibilidade completa, mas o limite de solubilidade da alumina em zircónia sólida é de aproximadamente de 2%, e a solubilidade de zircónia em alumina sólida é perto de zero [35], ou seja de uma forma geral a zircónia e alumina na fase sólida são praticamente imiscíveis.

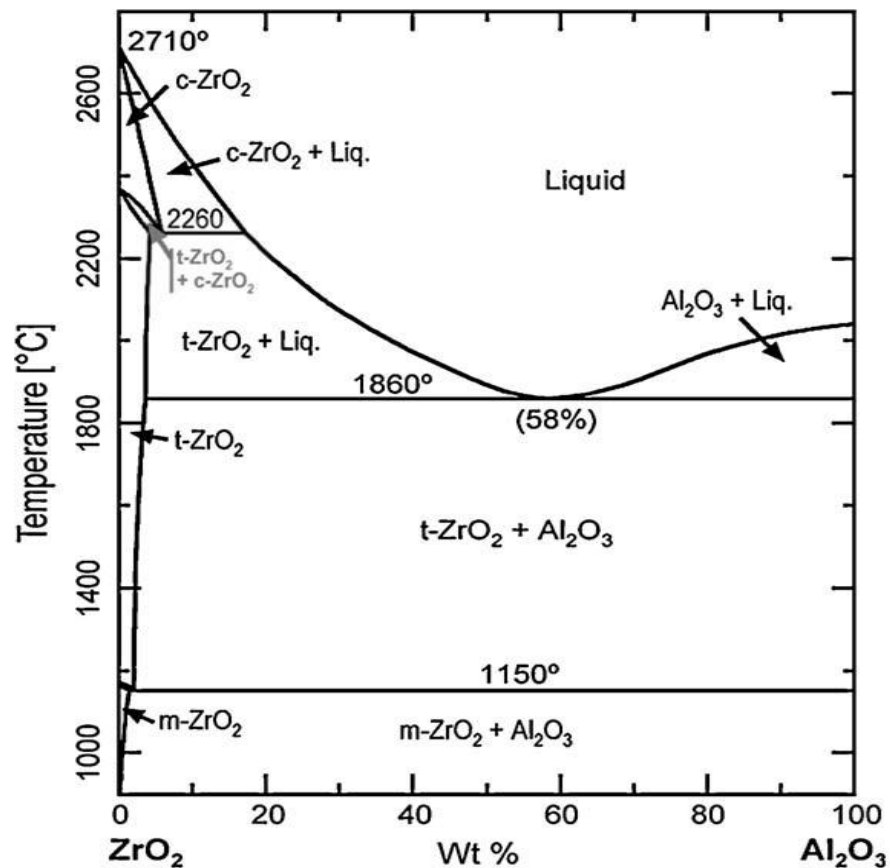


Figura 4- Diagrama de equilíbrio do sistema zircônia-alumina [35].

Os compósitos resultantes da combinação de alumina com a zircônia subdividem-se em duas categorias, a zircônia reforçada com alumina (*ATZ-Alumina Toughned Zirconia*) e alumina reforçada com zircônia (*ZTA-Zirconia Toughned Alumina*), dependendo do material que se encontra em maior percentagem [36]. Estes compósitos congregam propriedades como a elevada dureza e resistência ao desgaste da alumina com a elevada tenacidade à fratura (aproximadamente duas a três vezes superior à da alumina) e resistência à flexão da Y-TZP [37]. Para além da melhoria das propriedades mecânicas, estes materiais têm mostrado um papel importante no aumento da resistência ao envelhecimento hidrotérmico da zircônia [36], [37]. A alumina na matriz da zircônia funciona como uma barreira mecânica à transformação de fase, porque reduz a área de contacto entre os grãos da zircônia, bem como a área exposta à água. Por possuir um módulo de elasticidade maior do que a Y-TZP, a alumina permite aumentar a rigidez da matriz, impedindo a propagação das microfissuras resultantes da transformação de fase, pela formação de iões Al^{3+} nas fronteiras do grão.

A variação das concentrações de alumina e zircônia tem implicações nas propriedades estruturais e, assim, no desempenho do compósito final. Neste sentido tem-se estudado ATZ e

Capítulo 2

ZTA com proporções distintas de alumina e zircónia [12], [22], [38]. No que toca às propriedades mecânicas (Tabela 3), sabe-se que a densidade diminui com o aumento do teor da alumina, por esta ter uma baixa densidade ($3,98 \text{ g/cm}^3$); a tenacidade à fratura nos compósitos de ATZ e ZTA é maior do que na zircónia estabilizada com ítria, no entanto é maior para compósitos ATZ em comparação com ZTA; por outro lado a dureza é maior nos compósitos ZTA. Assim, a tenacidade aumenta com a diminuição da quantidade de alumina e a dureza, por sua vez, é diretamente proporcional à quantidade de alumina [37], [39].

Tabela 3 - Comparação das diferentes propriedades mecânicas de alumina (Al_2O_3), zircónia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), alumina reforçada com zircónia (ZTA) e zircónia reforçada com alumina (ATZ) [28], [39].

Propriedades	Al_2O_3	Y-TZP	ZTA	ATZ
Densidade (g/cm^3)	3,98	6,08	5,0	5,5
Dureza de Vickers (GPa)	21,9	13,7	16,1	14
Tamanho do grão (μm)	$\leq 1,8$	0,3-0,5	0,4-0,8	0,4
Resistência à flexão (MPa)	>550	1200	900	2000
Resistência à compressão (MPa)	5000	2200	2900	2000
Tenacidade à fratura ($\text{MPa m}^{1/2}$)	4-5	9	6,9	8
Módulo de Young (GPa)	380	200	285	220

Assim como vários outros autores, Zhang *et al.* [22] defendem que a adição de uma pequena quantidade de alumina (0,25 em percentagem mássica) na matriz da zircónia estabilizada com ítria tem melhor efeito no retardamento do envelhecimento, defendendo que o efeito da alumina na degradação tem a ver com a sua solubilidade na matriz da zircónia.

De acordo com os dados existentes na literatura, a zircónia estabilizada com ítria e reforçada com esta quantidade de alumina, já se encontra disponível para uso em odontologia [40]. Isto porque é considerada a melhor no controle da degradação, mas ainda não se tem uma explicação plausível do porquê desta quantidade. Um fato curioso é que abaixo desta concentração de alumina se verifica um processo inverso, ou seja, aumento da degradação com a diminuição de alumina [22]. Apesar de existir uma grande quantidade de autores que apoiam a ideia de que uma pequena quantidade de alumina é o mais indicado para controlar a degradação, outros autores defendem que uma quantidade maior de alumina é vantajosa para retardar o processo de envelhecimento do material a longo prazo [38], [41], [42].

Kohal *et al.* [38], Schneider *et al.* [42] e Nevarez-Rascom *et al.* [41], estudaram ATZ com concentrações de 20 em percentagem mássica de alumina em Y-TZP, e estes afirmam

Capítulo 2

que o aumento da concentração da alumina é uma opção viável tanto para a melhoria das propriedades mecânicas como para o retardamento do envelhecimento hidrotérmico. Na utilização da alumina, há que ter também em consideração também que uma percentagem elevada pode levar à diminuição da translucidez da zircónia (3Y-TZP) [22], um fator negativo para um cerâmico em aplicações dentárias.

Perante o exposto, é possível notar que não existe um consenso relativamente à quantidade de alumina e seu efeito no retardo/inibição do envelhecimento da zircónia. Mas também é possível concluir que a combinação da zircónia estabilizada com ítria e alumina origina um biomaterial bastante promissor para aplicações biomédicas [37]. Dependendo da aplicação que se tem em vista, há que saber conjugar a quantidade de cada componente de forma a obter-se o material com propriedades mais adequadas. Por exemplo, se se pretende um material com maior dureza pode-se recorrer a ZTA, mas se o intuito é obter um material com elevada tenacidade, como para aplicações dentárias a ATZ será uma maior valia [33], [41]. Para além das propriedades mecânicas de ATZ serem adequadas para implantes dentários, estudos revelam que existe a formação de cristais de hidroxiapatite sob a superfície destes materiais, um factor importante para a osseointegração, o que contribui para a adaptação e bom funcionamento do implante no organismo [43].

3 Síntese de nanopartículas de zircónia: estado da arte

A síntese de nanopartículas pode ser realizada recorrendo a vários métodos. Estes podem seguir uma de duas estratégias, *top-down* ou *bottom-up*. Na abordagem *top-down* parte-se de materiais macrométricos para obter nanopartículas, por aplicação de processos físicos, como a moagem e corte [44]. A estratégia *bottom-up* subdivide-se em métodos de fase líquida e gasosa. Estes, partem de precursores moleculares ou iónicos, que por meio de reacções químicas rearranjam-se para originar partículas sólidas. Através desta estratégia é possível ter um controlo mais rigoroso das propriedades das nanopartículas, como o controlo do tamanho, distribuição de forma e composição química [44]. Desta forma, estes métodos constituem um meio mais vantajoso para obtenção de nanopartículas.

Para o desenvolvimento deste trabalho será utilizado num método que segue a estratégia *bottom-up* em fase líquida, mais concretamente o método sol-gel. Assim sendo, torna-se importante perceber o mecanismo de formação das nanopartículas em solução.

3.1 Mecanismo de formação de nanopartículas

O mecanismo de formação de partículas em solução pode ser explicado através da teoria de LaMer. Segundo o trabalho realizado por LaMer sobre a nucleação e crescimento de partículas em soluções sulfurosas, o mecanismo de formação de partículas divide-se em três etapas principais: (I) aumento rápido da concentração de monómeros livres em solução até ao limite crítico da sobressaturação, dando início a formação dos núcleos; (II) agregação dos núcleos, resultando numa diminuição gradual da concentração dos monómeros livres na solução; (III) o seguimento da nucleação ocorre por controlo da difusão de monómeros através da solução. A taxa de nucleação aumenta rapidamente e cessa quando o limite de solubilidade é atingido [45].

Estas etapas encontram-se representadas no gráfico da Figura 5. O gráfico traduz a variação da concentração de monómeros ao longo do tempo da reacção.

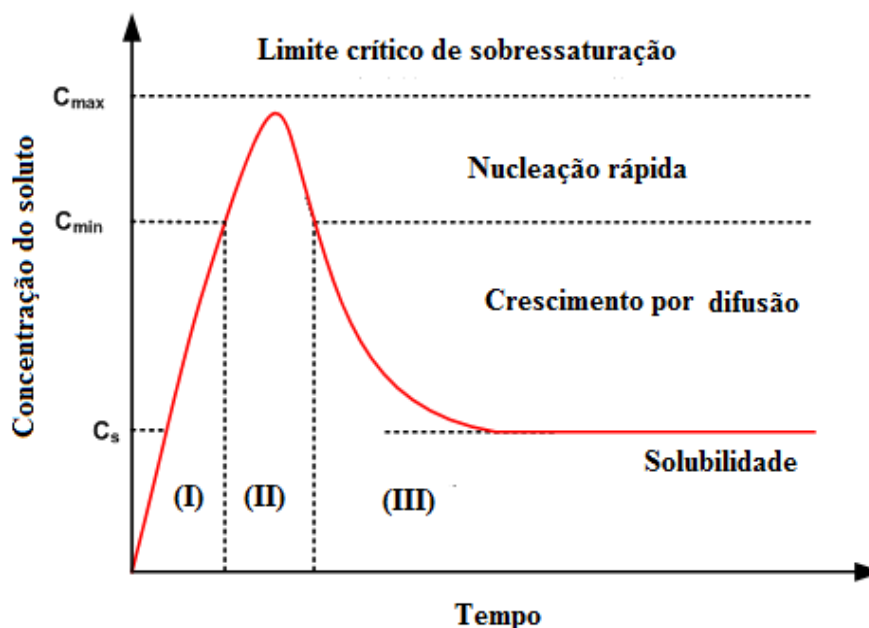


Figura 5 – Gráfico de LaMer para a formação das nanopartículas (adaptado de [46]).

3.2 Métodos de síntese de nanopartículas de zircónia por abordagem *bottom-up*

Neste subcapítulo serão apresentados alguns dos vários métodos existentes para a preparação de nanopartículas de zircónia em solução por abordagem *bottom-up*. Dá-se maior ênfase ao método sol-gel, uma vez que será o método de síntese utilizado na parte experimental deste projeto.

3.2.1 Método hidrotérmico

A água é um excelente solvente, que devido à sua elevada constante dielétrica favorece reações químicas como a hidrólise, a precipitação, a co-precipitação e o crescimento de cristais [47]. Para além disso, é mais ecológico e económico que os demais solventes. No método hidrotérmico é usada como solvente, determinando assim a sua designação [6].

O método hidrotérmico baseia-se em reações simples que ocorrem em vários passos na presença de água, sob alta pressão e elevada temperatura. A elevada pressão faz com que o solvente se mantenha no estado líquido a uma temperatura superior à de ebulição. Deste modo, é possível dissolver precursores que em condições normais seriam praticamente insolúveis, como alguns óxidos, silicatos e sulfuretos. Os reagentes podem encontrar-se dissolvidos (solução homogénea) ou suspensos (solução heterogénea) em água [47].

Os principais parâmetros da síntese hidrotérmica que definem tanto a cinética como as propriedades dos produtos resultantes são o pH inicial do meio, a temperatura/gradiente de temperatura, a duração de síntese e a pressão no sistema [48]. Normalmente altera-se o pH da mistura de modo a aumentar a velocidade de reação.

Numa síntese pelo método hidrotérmico, os precursores são dissolvidos numa quantidade de água definida, sendo depois transferidos para uma autoclave. Posteriormente esse sistema vai sofrer um aumento de pressão, para que se possa operar acima do ponto de ebulição da água, o que favorece a reação entre espécies metálicas. Por fim, as nanopartículas são lavadas e secas [47].

O método hidrotérmico tem sido uma opção viável para a síntese de nanopartículas de zircónia. Zhu *et al.*, através deste método, obtiveram nanopartículas de zircónia tetragonais com dimensões inferiores a 5 nm, tendo como precursores nitrato de zircónio pentahidratado ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e oxicloreto de zircónio octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) [49]. Adicionalmente nanopartículas monodispersas de zircónia estabilizadas com ítria foram sintetizadas por Sato e colaboradores, através deste método, utilizando como precursores soluções aquosas de cloreto de zircónio (ZrOCl_2) e cloreto de ítrio (YCl_3) [50].

3.2.2 Método de precipitação química

A precipitação química é um dos métodos mais utilizados para a síntese de nanomateriais, nomeadamente metais, óxidos metálicos e orgânicos. Trata-se de um método simples, de baixo custo e origina produtos com grande homogeneidade física e química [51]. Porém, tem a desvantagem de originar nanopartículas aglomeradas e é muito difícil obter partículas com uma distribuição de tamanho estreita pela falta de controlo da taxa de precipitação [47].

Uma síntese por precipitação química consiste na formação de um composto sólido em solução através de uma reação química lenta que origina um precipitado. Este precipitado é formado através da supersaturação crítica das espécies em solução, ou seja, a concentração do sólido em solução é superior à sua solubilidade [47]. Também é possível a formação do precipitado quando é adicionado um agente precipitante que torna o composto insolúvel, ou alterando alguns parâmetros como a temperatura, a pressão e o pH. Na precipitação química a nucleação ocorre de forma rápida, e trata-se de uma das etapas principais deste método [47].

Com o crescimento dos núcleos ocorre a formação de cristais grandes e de elevada pureza [52].

No que diz respeito à síntese de nanopartículas, o sólido permanece suspenso. Neste caso, é necessário realizar centrifugação para separar o sobrenadante. Por fim, as nanopartículas precipitadas são então sujeitas a um processo de filtração e secas de modo a obter-se o material desejado [47].

Dentro da precipitação química, o método que tem sido bastante utilizado para a síntese de nanopartículas de zircónia é o método de co-precipitação química, diferindo este do primeiro pelo facto de ocorrer a precipitação de uma mistura de iões da solução [44], [51], [53]. Para que isso aconteça, é necessário que os iões estejam em concentrações que excedam o produto de solubilidade e que não ocorra a precipitação de nenhum dos iões quando a solução contendo os precursores é preparada. A precipitação simultânea ocorre em decorrência da mudança do pH [44].

Lazar *et al.*, Hossain e Zhou *et al.* sintetizaram nanopartículas à base de zircónia estabilizadas com ítria pela co-precipitação química, a partir de oxicloreto de zircónio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), cloreto de írio (YCl_3) e nitrato de írio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), onde obtiveram a nanopartículas com fase tetragonal e elevada dureza. Os materiais obtidos foram considerados como sendo apropriados para aplicações biomédicas, nomeadamente para a odontologia [5], [51], [53].

3.2.3 Método de microemulsão

Este método é bastante apreciado por originar nanopartículas homogéneas e nanodispersas. A forma e o tamanho das partículas podem ser controlados pela escolha adequada da composição do sistema de microemulsão [54].

As microemulsões são dispersões de micelas de tamanho nanométrico, termodinamicamente estáveis num dado solvente. As micelas das microemulsões são cerca de 100 vezes menores do que as das emulsões, variando entre 1 a 100 nanómetros, o que corresponde a uma área específica de 300-30 m^2/g [55].

Capítulo 3

As micelas subdividem-se em micelas diretas e inversas. Nas micelas diretas as caudas formam o núcleo onde se encontra o óleo e as cabeças encontram-se para fora em contacto com a água, enquanto nas micelas inversas, acontece o oposto.

Na síntese de compostos inorgânicos, normalmente o processo utilizado é o de micelas inversas, uma vez que a maior parte dos precursores e agentes de precipitação utilizados são solúveis em água. Para compostos orgânicos é comum utilizar-se o processo de micelas diretas, para sintetizar nanopartículas poliméricas ou nanocápsulas [47].

Na síntese por microemulsão é necessária uma fase polar (água), uma não polar e um surfatante para estabilizar as microemulsões, formando suspensões de óleo em água ou água em óleo. Isto resulta numa dispersão de duas fases, onde existe uma fase de gotículas revestidas pelo surfactante que é dispersa ao longo da fase contínua. Submetendo a mistura a agitação, as microemulsões colidem resultando na troca de reagentes [47]. A reação tem lugar no interior das micelas, que podem atuar como microrreactores/nanorreactores, se tiverem no interior os precursores e agentes precipitantes [47]. A atmosfera do processo de síntese deve ser inerte e utiliza-se habitualmente azoto para tal efeito. Deste modo obtêm-se então as nanopartículas, sendo estas posteriormente lavadas e secas.

Na Figura 6 tem-se a representação do mecanismo de formação de nanopartículas por microemulsão.

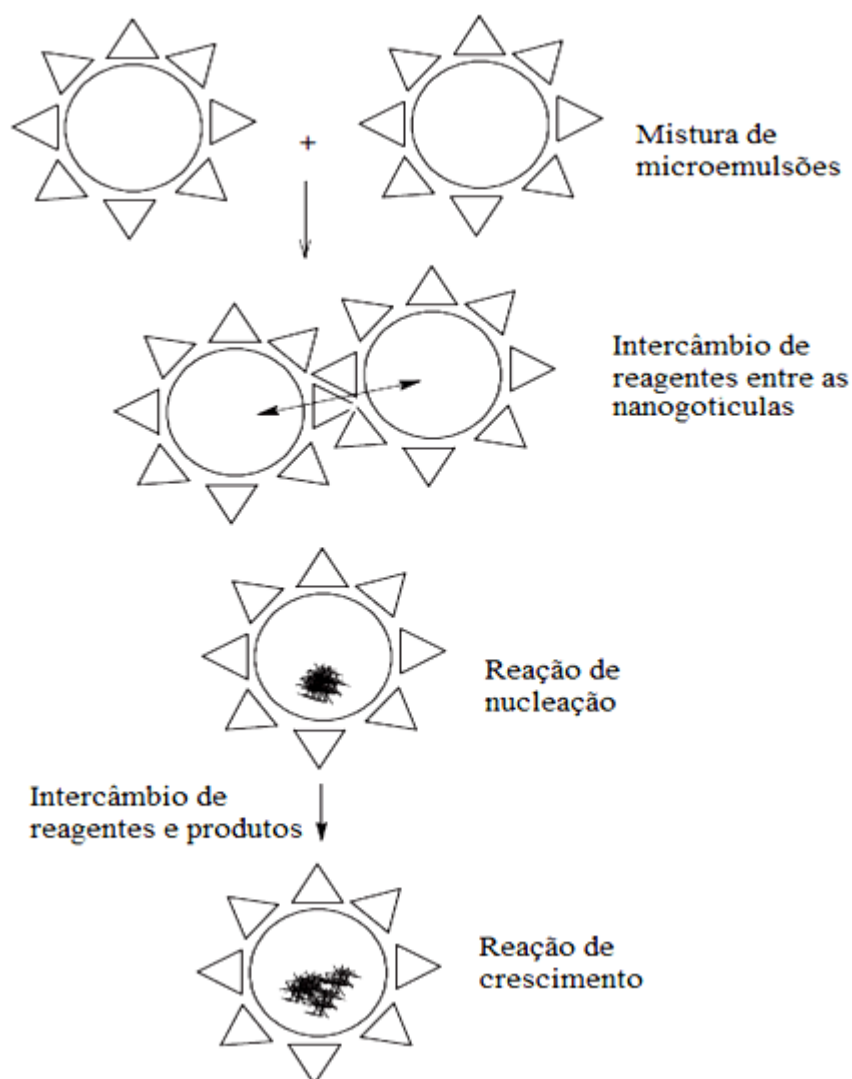


Figura 6- Mecanismo de formação de nanopartículas pelo método de microemulsão (adaptado de [56]).

Nanopartículas de zircónia sintetizadas por microemulsão vêm sendo estudadas para diversas aplicações. Vantasever e colaboradores sintetizaram nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria inferiores a 100 nm por este método, para aplicação em sensores de oxigénio, usaram micelas inversas para o efeito. Os precursores de zircónia e ítria utilizados nesta síntese foram o oxiclreto de zircónio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) e o nitrato de ítrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) [57].

3.2.4 Método de decomposição térmica

Dos vários procedimentos existentes para o método de decomposição térmica, destaca-se o método de poliol e as suas variações, sendo uma das rotas mais utilizadas atualmente para a obtenção de nanopartículas monodispersas [44]. Este procedimento consiste na redução de íons metálicos na presença de surfatantes ou não, num solvente orgânico com alto ponto de ebulição. O solvente (o poliol) atua simultaneamente como agente redutor e como meio para crescimento das partículas.

No processo de formação de nanopartículas monodispersas, as etapas de nucleação e crescimento ocorrem separadamente. A nucleação ocorre quando o precursor de metal é adicionado numa solução aquecida na presença de surfactante, enquanto o crescimento dá-se a temperaturas mais elevadas [44].

Numa síntese típica de nanopartículas de zircónia pela decomposição térmica, um determinado precursor de zircónia é adicionado a um agente estabilizante e colocado em solução, em atmosfera inerte, com posterior aumento gradual da temperatura [6].

Estudos realizados no âmbito da produção de nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria e óxido de escândio pelo método de decomposição térmica [58], utilizando como precursor de zircónia o acetato de zircónio ($Zr(CH_3COO)_4$), originaram nanopartículas de pequenas dimensões, variando entre 10-15 nm, e as fases obtidas variaram em função da quantidade de estabilizante utilizado e da temperatura de sinterização.

3.2.5 Método Sol-gel

O método sol-gel vem sendo utilizado há mais de dois séculos, começando em 1779 com Bergman's nos seus estudos com silicato de sódio [59]. Porém o termo “sol-gel” foi proposto pela primeira vez por Graham em 1864, durante o seu estudo em géis de sílica [60]. A partir desta data, vários foram os progressos conseguidos com este método, no que diz respeito ao controlo da forma e estrutura dos materiais [59]. Devido às suas vantagens face aos métodos de processamento tradicionais, como a diversidade de materiais (partículas, filmes, fibras, compósitos, entre outros) que se podem obter, baixa temperatura nos processos químicos e por ser um método económico, ele tem sido uma alternativa de síntese viável de materiais em diferentes campos de pesquisa, tanto para a física, química como para biomateriais [59], [60].

Capítulo 3

A tecnologia sol-gel, tal como o nome indica é caracterizada pela passagem da fase sol para a fase gel. Deste modo, compreende duas etapas fundamentais: a primeira etapa consiste na hidrólise e condensação dos precursores, formação do sol, seguida da fase policondensação ou gelificação da suspensão coloidal e formação do gel [59], [60]. O sol consiste numa suspensão de partículas coloidais (com dimensões entre 1 e 100 nm) e o gel é um corpo viscoelástico, formado por uma matriz de fase sólida impregnada por uma fase líquida [59].

Num processo de síntese por sol-gel, o que se faz em primeiro lugar é a diluição do precursor, um alcóxido ou sal de metal/metaloide, no solvente e a adição de equivalentes de água. Quando o precursor é um sal (MX_n ; M- metal) diluído num solvente aquoso, ele é solvatado por moléculas de água, formando iões do tipo $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N]^{Z+}$. Durante a hidrólise cada molécula de água origina um grupo OH, pela perda do protão, formando complexos hidroxó-aqua, $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{N-x}]^{Z-X+}$. Na Figura 7 temos a representação da reação de hidrólise de um sal de metal [59].

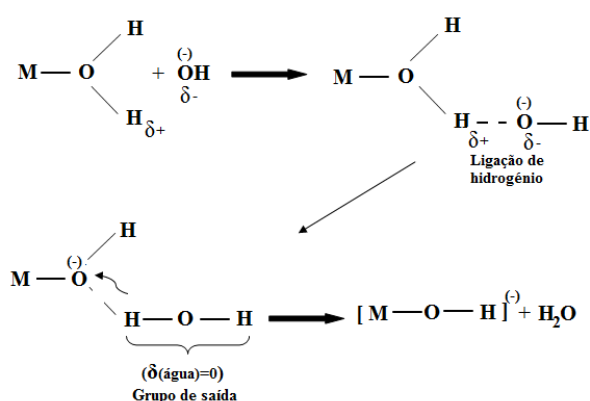


Figura 7 – Representação esquemática da hidrólise de um sal de metal (adaptado de [59]).

Na reação de condensação (Figura 8) há libertação de água pela combinação de espécies de metal hidrolisadas, formando pontes hidroxó (M-OH-M) e pontes oxo (M-O-M).

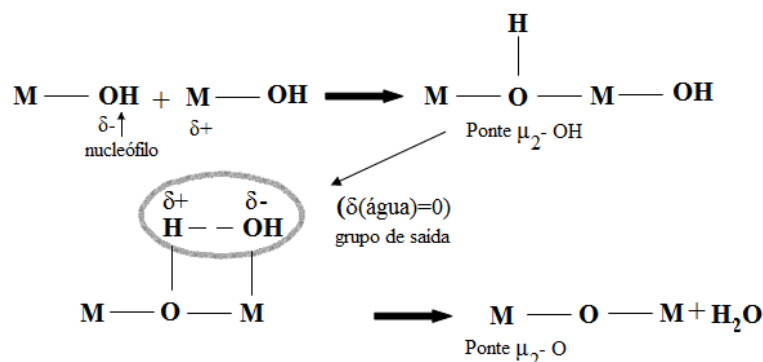


Figura 8 - Representação esquemática de uma reação de condensação de um sal de metal em sol-gel (adaptado de [59]).

Considerando os alcóxidos como precursores, a fórmula química do precursor é $M(OR)_x$, em que R é um grupo alquila e x é o estado de oxidação do metal. Neste caso, a reação de hidrólise pode ser descrita pela seguinte equação (Equação 1) [61]:



Isto traduz-se num “ataque” da molécula da água ao centro nucleofílico do metal central do alcóxido, deficiente de elétrons (carga parcial positiva) devido à presença do oxigénio fortemente eletronegativo. Forma-se uma espécie intermediária pentavalente, havendo transferência de um protão e posterior quebra da ligação dos grupos ROH [61]. A hidrólise pode seguir caminhos diferentes, conforme a reação ocorra com catálise básica ou ácida [61], Figura 9(1) e 9(2), respetivamente.

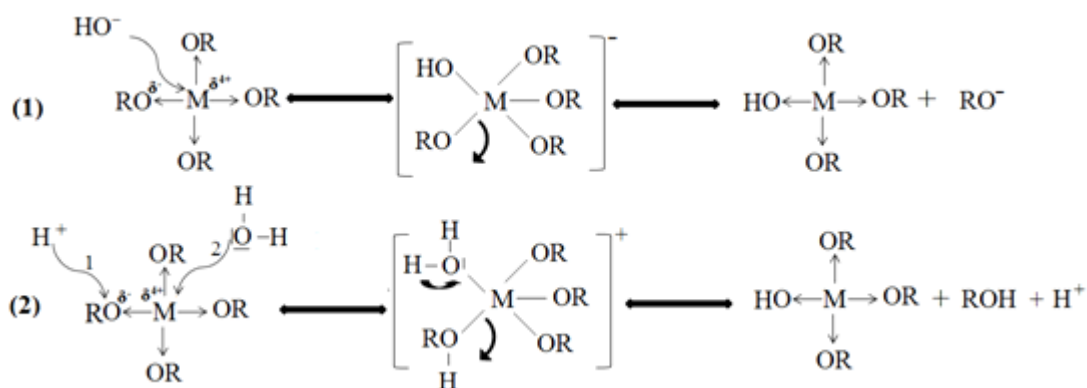


Figura 9 - Representação esquemática da hidrólise de alcóxidos de metal: (1) básica e (2) ácida (adaptado de [61]).

Capítulo 3

A partir das espécies hidrolisadas ocorre a reação de condensação, com a libertação de água, dando origem a entidades condensadas. Na Figura 10 mostra-se uma representação genérica da reação de condensação entre espécies que sofreram uma hidrólise total.

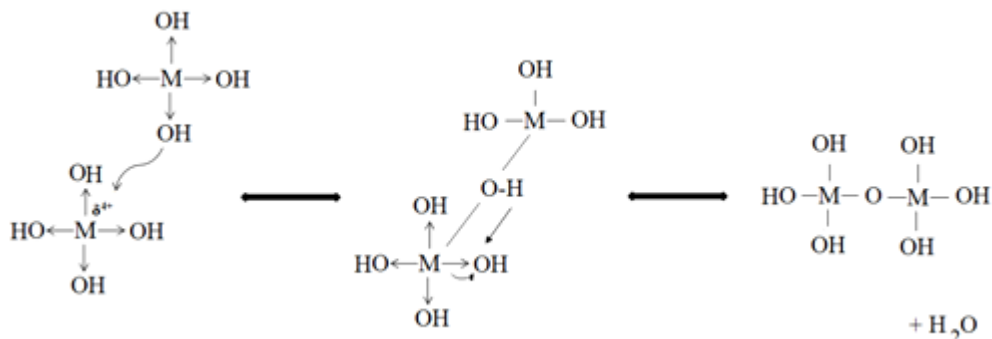


Figura 10 - Representação esquemática de uma reação de condensação em sol-gel (adaptado de [61]).

A adição de um catalisador provoca a alteração do pH da solução, favorecendo deste modo a policondensação. A reação de policondensação faz com que a solução, que antes se encontrava no estado líquido passe para o estado gel pela formação de uma rede polimérica tridimensional que contém líquido no seu interior. O momento durante a policondensação/gelificação em que a suspensão deixa de fluir sob o efeito da gravidade pelo aumento brusco da viscosidade é conhecido como ponto gel ou tempo de gelificação (TG) [59], [61].

Para a síntese de nanopartículas por sol-gel interrompe-se a condensação na fase sol, coletando-se um precipitado por centrifugação.

Depois de se obter o gel ou nanopartículas, prossegue-se para a lavagem, de forma a remover as impurezas e subprodutos do sistema. Para isso, recorre-se ao uso de solventes que dissolvam ou arrastem os subprodutos [59].

O último passo de uma síntese por sol-gel consiste na secagem do material obtido. Este passo condiciona o tipo de material que se obtém. Quando o material é seco sob condições normais de pressão (evaporação) obtém-se um xerogel, para condições acima do ponto crítico (secagem com fluidos supercríticos ou extração com fluidos supercríticos) obtém-se um aerogel e congelando e posteriormente sublimando o solvente (*freeze drying*) têm-se um criogel [59].

A Figura 11 mostra os passos do método sol-gel.

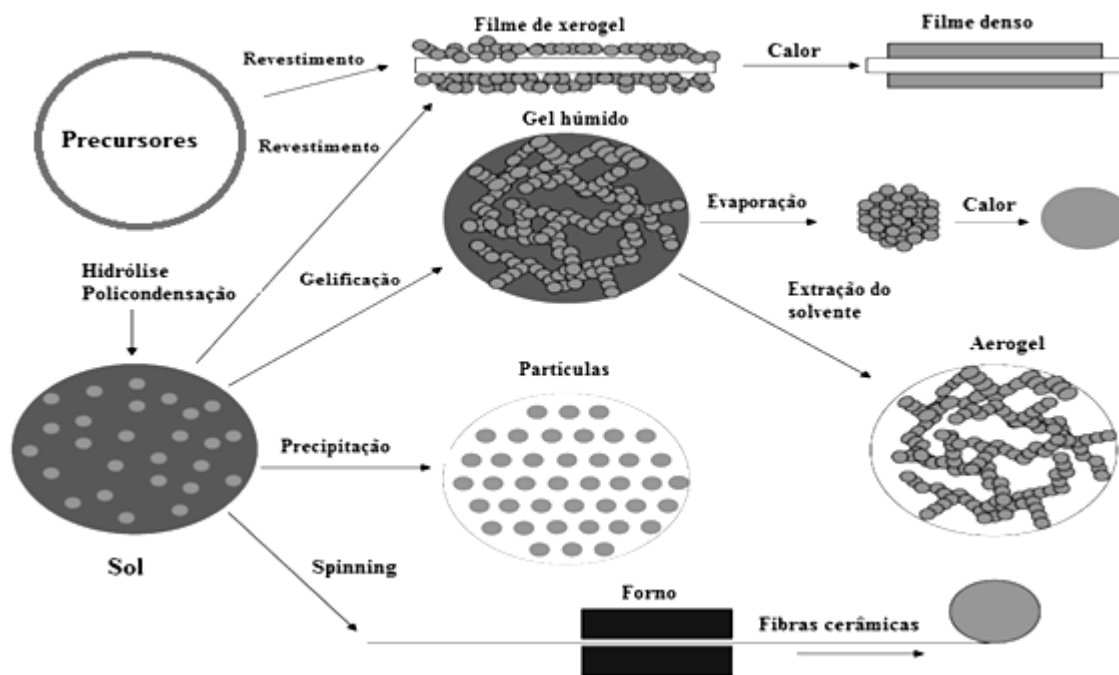


Figura 11 – Representação do método sol-gel.

A tecnologia sol-gel constitui um meio versátil, fácil e de baixo custo para a produção de nanopartículas de zircónia com características adequadas para a aplicação em vista (aplicação dentária). Sendo assim, foi o método de síntese de eleição para o desenvolvimento deste trabalho. Tendo como base este método de síntese recorreu-se à literatura, para a escolha do procedimento experimental, reagentes mais promissores e condições experimentais que permitissem a obtenção de um nanocompósito de zircónia que se adequasse à aplicação em vista.

A Tabela 4 sumaria vários estudos realizados pelo método sol-gel para obtenção de zircónia. Estes artigos constituem uma base importante para a realização experimental, pois a partir deles foi possível definir os precursores que serão utilizados na síntese. Salienta-se o facto de que estes não devem possuir carbono, uma vez que a presença de carbono no compósito final para aplicações dentárias não é desejada. O carbono contribui negativamente para a duração e bom funcionamento de implantes *in vivo*, por longos períodos de tempo, uma vez que a presença de carbono na superfície dos implantes afeta a capacidade de absorção de proteínas e fixação das células, o que acarreta uma diminuição significativa na capacidade de osseointegração da superfície destes implantes [62].

Capítulo 3

Tabela 4 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia realizados usando o sol-gel.

Autores	Precursor/Solventes/ Catalisadores/Surfactantes	Tratamento térmico	Material final	Resultados/ Conclusões
Caruso <i>et al.</i> , 2004 [63]	-n-Propóxido de zircónio ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) - Metanol - Etanol - Propanol - Ácido cítrico	Calcinação a 1000°C, 1150°C, 1250°C e 1350°C durante 1h.	ZrO ₂	- A utilização de diferentes solventes (metanol, etanol ou propanol), para o mesmo valor de pH, não influencia o processo de hidrólise e condensação das nanopartículas de zircónia. - Valores de pH (0,5) inferiores proporcionam partículas com menores tamanhos.
Dwivedi <i>et al.</i> , 2011 [64]	- Oxicloreto de zircónio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) - Ácido Cítrico ($C_2O_4H_2$) -Água desionizada	Calcinação a 450 °C durante 4h.	Nanopartículas de ZrO ₂ , com 5-10nm.	- Calcinando a 450°C foi possível obter zircónia na fase tetragonal. - As partículas encontram-se agregadas.
Eltejaei <i>et al.</i> , 2011 [65]	-Oxinitrato de zircónio hexahidratado ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) - Etanol - Copolímero de blocos (PEG-PPG-PEG) - Hidróxido de amónia (NH ₄ OH) -Polietileno glicol (PEG)	Calcinação a 700°C durante 8h.	Nanopartículas de ZrO ₂ com estrutura mesoporosa.	- Fase tetragonal da zircónia para todas as amostras. - As nanopartículas obtidas com pH igual a 11 apresentaram maior área de superfície. Esta aumenta para surfactantes com maior peso molecular. - A razão ótima de surfactante por mol de zircónia foi de 0,03.

Capítulo 3

Continuação da Tabela 4 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia realizados usando o sol-gel.

Autores	Precursor/Solventes/ Catalisadores/Surfactantes	Tratamento térmico	Material final	Resultados/ Conclusões
Raileanu <i>et al.</i> , 2011 [66]	- i-propóxido de zircónio ($Zr(OC_3H_7)_4$) - Propanol (C_3H_8O) - Água - α -Ciclodextrina ($C_{36}H_{60}O_{30}$)	Calcinação a 550°C durante 20h.	Nanopartículas de ZrO_2 , com 32-50 nm	- As partículas apresentam uma mistura de fases, sendo a fase tetragonal (91,4%) a mais abundante. - A α -ciclodextrina leva a partículas com forma esférica, tamanho uniforme e previne a aglomeração.

A partir do estudo realizado por Eltejaei *et al.* [65], definiu-se o valor do pH (11), uma vez que as propriedades dos materiais por eles obtidos vão de encontro aos nossos objetivos (obtenção de nanopartículas de pequenas dimensões e fase tetragonal da zircónia).

Como foi referido no capítulo anterior, para aplicações dentárias a zircónia estabilizada com ítria é a mais promissora. De forma a se escolher a melhor percentagem de ítria a utilizar para dopar a zircónia e a melhor temperatura de tratamento térmico, recorreu-se aos estudos apresentados na Tabela 5, destacando-se os estudos realizados por Hoosain [5], Santos [6] e Zhou *et al.* [53]. Ao longo desta tabela será utilizada a nomenclatura xYSZ, sendo x o número correspondente à quantidade mássica ou molar de ítria consoante o autor e YSZ significa zircónia estabilizada com ítria (*Ytria Stabilized Zirconia*).

Capítulo 3

Tabela 5 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria utilizando sol-gel e co-precipitação.

Autores e método de síntese	Precursor/Solventes/ Catalisadores/Surfactantes	Tratamento térmico	Composto final	Resultados/ Conclusões
Shukla <i>et al.</i> , 2003 [67] Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> - n-Propóxido de zircónio ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$) - Nitrato de ítrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) - Etanol anidro - Hidroxipropil celulose (HPC) 	Calcinação a 400-1200°C durante 2h.	Nanopartículas de 3YSZ, com 15-20 nm	<ul style="list-style-type: none"> - Estabilização da fase tetragonal de 3YSZ, dentro do intervalo de temperaturas 400-1200°C. - Constatou-se um aumento do tamanho das cristalites com o aumento da temperatura de calcinação. - Obtenção de uma energia de ativação ($13,0 \pm 0,9$ kJ/mol) para o crescimento do grão.
Kuo <i>et al.</i> , 2005 [68] Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> - Cloreto de zircónio octahidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) - Nitrato de ítrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) - Água desionizada - Etanol - Hidróxido de amónia (NH_4OH) - Polietileno glicol (PEG) 	Calcinação a 350°C, 400°C, 430°C, 500°C e 700°C durante 2h.	Nanopartículas de 3YSZ, 5YSZ, 8YSZ e 10YSZ, com 10-20 nm	<ul style="list-style-type: none"> - Quando calcinado a 500-700°C, a fase tetragonal aumenta com o aumento da quantidade de ítria e diminui com o aumento da temperatura de calcinação. - O tamanho e a cristalinidade das nanopartículas aumentam com a temperatura de calcinação.

Capítulo 3

Continuação da Tabela 5 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria utilizando sol-gel e co-precipitação.

Autores e método de síntese	Precursor/Solventes/ Catalisadores/Surfactantes	Tratamento térmico	Composto final	Resultados/ Conclusões
Fenech <i>et al.</i> , 2009 [69] Sol-gel	- Propóxido de zircónio (ZrO(Pr) ₄) - Nitrato de ítrio hexahidratado (Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O) - 1-propanol - Água - Acetilcetona	Calcinação a 950°C durante 2h. Secagem supercrítica	Nanopartículas de YSZ, com 50 e 26 nm	- Dois métodos para a secagem do gel: evaporação e secagem supercrítica. - Para os dois casos foi possível a obtenção da fase tetragonal, porém pela secagem supercrítica obteve-se fase tetragonal metastável. - Os pós secos por evaporação apresentaram menor porosidade; os obtidos por secagem supercrítica são mais finos.
Heshmatpour <i>et al.</i> 2012 [70] Sol-gel	- n-Propóxido de zircónio (Zr(OC ₃ H ₇) ₄) - Nitrato de ítrio ((Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O)) - Amónia aquosa - Ácido sulfúrico	Calcinação a 700, 900 e 1100 °C durante 3h	Nanopartículas de 8YSZ, com 10-35nm	- Sem adição de ácido sulfúrico, obteve-se, a 900°C, predominância da fase cúbica e pouca percentagem da fase monoclinica. - Com ácido sulfúrico, as amostras apresentaram a predominância da fase tetragonal a 900°C.

Capítulo 3

Continuação da Tabela 5 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria utilizando sol-gel e co-precipitação.

Autores e método de síntese	Precursor/Solventes/ Catalisadores/Surfactantes	Tratamento térmico	Composto final	Resultados/ Conclusões
Santos, 2014 [6] Sol-gel	<ul style="list-style-type: none"> - Oxinitrato de zircónio hidratado ($Zr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$) - Nitrato de ítrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) - Água destilada - Etanol - Hidróxido de amónia (NH_4OH) 	<ul style="list-style-type: none"> - Calcinação a $700^\circ C$ e $1300^\circ C$ durante 8h - Secagem supercrítica 	Nanopartículas de ZrO_2 8YSZ, 12YSZ, 17,5YSZ e 20YSZ, com 1-7 nm	<ul style="list-style-type: none"> - As amostras de zircónia (ZrO_2) e 8YSZ apresentam maior percentagem de fase tetragonal a $700^\circ C$. Já a $1300^\circ C$, 8YSZ tem maior quantidade de fase tetragonal, cerca de 73%. - Utilizando temperatura de calcinação de $700^\circ C$, as amostras 12YSZ, 17,5YSZ e 20YSZ apresentam uma maior percentagem da fase cúbica. - A maior quantidade de fase cúbica obteve-se para 20YSZ. - O tamanho das cristalites aumenta com o aumento da temperatura de calcinação.

Capítulo 3

Continuação da Tabela 5 - Estudos realizados para a obtenção de nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria utilizando sol-gel e co-precipitação.

Autores e método de síntese	Precursor/Solventes/Catalisadores/Surfactantes	Tratamento térmico	Composto final	Resultados/Conclusões
Hoosain, 2010 [5] Co-precipitação Mistura mecânica (moagem)	-Oxicloreto de zircónio hexahidratado. (ZrOCl ₂ .8H ₂ O) - Cloreto de ítrio anídrico (YCl ₃) - 2-propanol - Água - Amónia (NH ₃)	Calcinação a 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C durante 1h Sinterização a 1150°C, 1250°C, 1350°C, 1450°C e 1500°C durante 2h	Nanopartículas de 3Y-TZP	- As amostras calcinadas a 600°C e 700°C, apresentaram 100% de fase tetragonal. - Densidades elevadas (>99% da densidade teórica (6,04 g/cm ³)) foram obtidas utilizando temperaturas de sinterização de 1350°C-1450°C. - Os valores da tenacidade (6-7 MPa.m ^{1/2}) para temperaturas entre 1350°C e 1450°C são maiores do que de um material biomédico utilizado para a comparação.
Zhou <i>et al.</i> , 2015 [53] Co-precipitação	- Oxicloreto de zircónio (ZrOCl ₂ .8H ₂ O) - Nitrato de ítrio hexahidratado (Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O) - Água desionizada - Amónia	Calcinação a 300°C-1200°C durante 2h	Nanopartículas de 3YSZ, 5YSZ, 7YSZ e 8YSZ com 12,35-48,22 nm	- A fase tetragonal é mais estável para amostras com maior quantidade de ítria. - A formação da fase tetragonal é observada a partir dos 400°C. - Para temperaturas menores do que 800°C obteve-se menor tamanho dos grãos. - A energia de ativação do crescimento dos cristais aumenta com o aumento da temperatura.

Das várias quantidades de ítria utilizadas para estabilizar a fase tetragonal da zircónia, 3 mol% de ítria parece ser a mais indicada para aplicações dentárias, tendo em atenção a maximização da quantidade de fase tetragonal. Escolheu-se então uma gama de percentagem mássica de ítria variando entre 0-15 %, para o presente estudo. Isso corresponde a uma gama em termos molares de 0-8,8%.

Capítulo 3

As temperaturas de calcinação utilizadas diferem muito de estudo para estudo, variando entre 350°C-1200°C de uma forma geral. Como o objetivo é obter a maior quantidade possível de fase tetragonal, sem que haja transformação de fase para monoclinica ou para cúbica, optou-se por um valor de temperatura intermédio, 700°C. Esta escolha baseou-se também no resultado proporcionado pela análise térmica simultânea (DSC-TG), o que será apresentado no Capítulo 5.

Por fim, realizou-se nova pesquisa bibliográfica com o intuito de definir a percentagem de alumina a utilizar para obter nanopartículas de zircónia com ou sem ítria e reforçadas com alumina, tendo em vista as aplicações dentárias. O método de síntese procurado foi novamente o método sol-gel. Os trabalhos encontrados sumarizam-se na Tabela 6. Pretende-se estabelecer uma relação entre a quantidade de reagentes que proporcione um material final de longa duração, com boas propriedades mecânicas e excelentes propriedades estéticas.

Tabela 6 - Estudos realizados no âmbito de síntese de nanopartículas de zircónia/alumina por sol-gel.

Autores	Precusores/solventes/ catalisadores/surfactantes	Tratamento térmico	Material final	Resultados/ Conclusões
Chandradass <i>et al.</i> , 2005 [71]	<ul style="list-style-type: none"> - Tri-isopropóxido de alumínio (Al[OCH(CH₃)₂]₃) - Oxicloreto de zircónio (ZrOCl₂. 8H₂O) - Amónia (NH₃) - Água destilada - Ácido nítrico (HNO₃) - Ácido oxálico (HO₂CCO₂H) -Ácido polivinílico ((C₂H₄O)_x) 	Sinterização a 1300 °C durante 2h	Nanocompósitos de alumina e zircónia (5, 10, 15 e 20 wt% zircónia)	<ul style="list-style-type: none"> - Esferas sinterizadas de alumina: α-Al₂O₃. - Esferas sintetizadas de alumina-zircónia (5wt%): α-Al₂O₃, t-ZrO₂. - Esferas sintetizadas de alumina-zircónia (>5wt%): α-Al₂O₃, t-ZrO₂ e m-ZrO₂. -A maior densidade encontrada foi para a amostra de Al₂O₃-10 wt% ZrO₂
Lee <i>et al.</i> , 2005 [72]	<ul style="list-style-type: none"> - Secbutóxido de alumínio (Al[OCH(CH₃)C₂H₅]₃) - Nitrato de ítrio (Y(NO₃)₃) - Butóxido de zircónio (Zr(OC₄H₉)₄) - Água desionizada - Isopropanol ((CH₃)₂CHOH) - Etilenoglicol mono etil éter 	<p>Calcinação a 400, 900, 1100 e 1050°C durante 1h</p> <p>Sinterização com pressão (1 bar) a 1200 - 1500 °C durante 2h</p>	Nanocompósitos de alumina e zircónia (50 wt% Al ₂ O ₃ + 50 wt% ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)), com dimensão inferior a 20 nm	<ul style="list-style-type: none"> - Al₂O₃ continua na fase amorfa até 1050°C. - c-ZrO₂ transforma-se em t-ZrO₂ a 1200°C. - Utilizando a sinterização com pressão a 1200°C nos pós de Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) obtém-se nanopartículas compósitas com tamanho menor do que 20 nm. - A dureza dos nanocompósitos aumenta com o aumento da temperatura de sinterização.

Capítulo 3

Continuação da Tabela 6 - Estudos realizados no âmbito de síntese de nanopartículas de zircónia/alumina por sol-gel.

Autores	Precusores/solventes/catalisadores/surfactantes	Tratamento térmico	Material final	Resultados/Conclusões
Taavoni-Gilan <i>et al.</i> , 2009 [73]	<ul style="list-style-type: none"> - Butóxido de zircónio ($Zr(OC_4H_9)_4$) - Secbutóxido de alumínio $Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$ - Nitrato de ítrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) - Água desionizada - Isopropanol ($(CH_3)_2CHOH$) - Etilenoglicol mono etil éter 	Calcinação de 450-1350°C durante 4h	Nanopartículas esféricas de alumina e zircónia (5, 10 e 15 wt% ZrO_2) com dimensões de 15-75 nm	<ul style="list-style-type: none"> - O aumento da concentração de zircónia leva a diminuição da área de superfície das nanopartículas e aumento do tamanho dos poros. - Para elevadas temperaturas obtém-se a fase α-alumina com o aumento da percentagem de zircónia. - Não foi constatada a transformação de fase t-m nos materiais calcinados.
Sarkar <i>et al.</i> , 2007 [74]	<ul style="list-style-type: none"> - Solução de oxicloreto de zircónio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) - Solução de nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3$) - Hidróxido de amónia (NH_4OH) 	Calcinação de 200-1400°C durante 2h Sinterização a 1550°C durante 4h	Nanocompósitos de alumina-zircónia (5-15 % mol ZrO_2)	<ul style="list-style-type: none"> - A 1400°C obtém-se a coexistência das fases α-alumina, t-ZrO_2 e m-ZrO_2. - A sinterização provocou um aumento do tamanho das nanopartículas, passando de 20-180 nm para 30-240 nm para as partículas de zircónia e 0,04-0,6 μm para as partículas de alumina.

Dos dados presentes na literatura, há vários estudos sobre compósitos de alumina-zircónia, zircónia-alumina e zircónia estabilizada com ítria e reforçada com alumina [22], [24], [72]–[75]. Para cada um destes casos a concentração de cada um destes compostos varia muito de estudo para estudo. Como o objetivo deste trabalho é sintetizar um material à base de zircónia e controlar o envelhecimento deste, optou-se por utilizar quantidades não muito altas de alumina. As quantidades de 0, 10 e 20 em percentagens mássicas pareceram-nos ser as mais adequadas para este fim, e de acordo com os dados presentes na literatura [38], [41], [42], proporcionam uma relação propriedades mecânicas/funcionamento em vivo adequada para aplicações dentárias. Para obter a fase adequada da alumina (α -alumina), considerou-se a temperatura de sinterização a partir dos 1200°C [74]. Ao longo da pesquisa bibliográfica foi possível notar que existem mais estudos referentes a compósitos de alumina reforçados com

Capítulo 3

zircónia (ZTA). O que torna o presente estudo relevante para a compreensão do funcionamento da zircónia reforçada com alumina para aplicações dentárias.

4 Parte experimental

A parte experimental deste projeto engloba uma série de etapas. A primeira consiste na síntese das nanopartículas pelo método sol-gel. Consideraram-se dois grupos de materiais para a síntese, as nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria e as nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria e reforçadas com alumina. Os materiais sintetizados foram depois submetidos a técnicas de caracterização estrutural e química, o que permitiu a escolha de materiais com características mais adequadas para a continuação do trabalho. Estes materiais foram avaliados relativamente à microdureza e submetidos a um teste de envelhecimento rápido em saliva artificial. Para finalizar, foram novamente caracterizados por MEV e DRX, de forma a estudar os efeitos causados pelo envelhecimento. Cada uma destas etapas será explicada de uma forma detalhada nas secções seguintes.

4.1 Síntese pelo método sol-gel

4.1.1 Síntese de nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria

O método utilizado para a síntese de nanopartículas de zircónia foi adaptado dos métodos descritos por Eltejai *et al.* [65] e Santos [6], acrescentando várias concentrações de ítria, a fim de estabilizar as partículas de zircónia na fase tetragonal. Estas concentrações encontram-se sistematizadas na Tabela 7. Partiu-se primeiramente de concentrações mássicas e depois determinaram-se as concentrações molares de ítria, de modo que a nomenclatura utilizada estivesse de acordo com a fórmula comumente utilizada na literatura: x YSZ, com x = mol% de ítria.

Capítulo 4

Tabela 7 - Percentagens mássica e molar das fases presentes nas partículas de zircónia estabilizadas com ítria obtidas pelo método sol-gel.

Amostras	% mássica ZrO ₂	% mássica Y ₂ O ₃	% mol ZrO ₂	% mol Y ₂ O ₃
ZrO ₂	100	---	100	---
1,7YSZ	97	3	98,7	1,7
3,4YSZ	94	6	96,6	3,4
5,1YSZ	91	9	94,9	5,1
6,9YSZ	88	12	93,1	6,9
8,8YSZ	85	15	91,2	8,8

Os compostos usados como precursor, aditivo para estabilização de fase, solvente e catalisador básico foram, respetivamente, o oxinitrato de zircónio hidratado ((ZrO(NO₃)₂.xH₂O), 99%, *Aldrich*), o nitrato de ítria hexahidratado ((Y(NO₃)₃.6H₂O), 99,8%, *Aldrich*), a água desionizada e o hidróxido de amónia (NH₄OH, 25% NH₃ em H₂O, *Fluka*). A água desionizada foi também usada para a lavagem das nanopartículas.

Na Tabela 8 encontram-se listadas as quantidades mássicas dos precursores utilizados para a síntese de cada uma das amostras.

Tabela 8 – Quantidade mássica dos precursores de zircónia e ítria utilizados na síntese pelo método sol-gel.

Amostras	m [ZrO(NO ₃) ₂ .xH ₂ O] (g)	m[Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O] (g)
ZrO ₂	0,694	---
1,7YSZ		0,039
3,4YSZ		0,080
5,1YSZ		0,124
6,9YSZ		0,171
8,8YSZ		0,221

A síntese foi realizada misturando o precursor da zircónia e o agente estabilizante em 100 ml de água desionizada, sob uma forte agitação. De forma a acertar o valor de pH, foi adicionado hidróxido de amónia à solução. Para este efeito, o medidor de pH (marca *HANNA* e modelo *HI11310*) foi calibrado, e em seguida foi adicionado hidróxido de amónia gota-a-gota à mistura até atingir o valor de pH 11. Este é o valor considerado como melhor para a obtenção de nanopartículas de menores dimensões, segundo o estudo realizado por Eltejaei *et al.* [65]. A solução resultante foi transferida para um reator de vidro, e este por sua vez foi

Capítulo 4

colocado num banho de óleo a uma temperatura constante de 88°C. Assim foi mantida durante 24 h, sob agitação contínua e refluxo de água. A montagem experimental utilizada encontra-se representada na Figura 12.

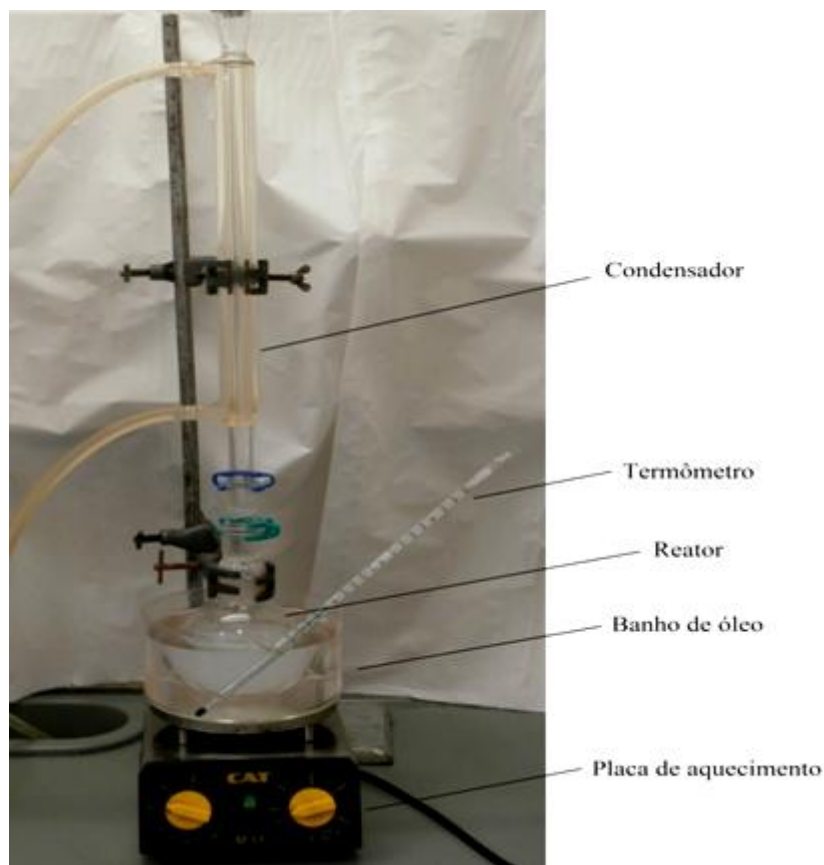


Figura 12 – Montagem experimental utilizada para a síntese das nanopartículas por sol-gel.

Para recolher as nanopartículas formadas da solução, esta foi centrifugada a 7000 rpm durante 12 min. Depois de ocorrer a centrifugação, separou-se o líquido sobrenadante das nanopartículas e seguiu-se uma etapa de sucessivas lavagens com água desionizada, de modo a retirar o hidróxido de amónia e subprodutos existentes no material de interesse. Por fim, as nanopartículas foram re-suspendidas em água. Para a secagem das nanopartículas, removeu-se o excesso de água do material e colocou-se numa estufa (marca *SNYO* e modelo *MOV-212*) a 100°C durante 3 h.

4.1.2 Síntese de nanopartículas de zircónia reforçadas com alumina

A síntese das nanopartículas de zircónia reforçadas com alumina segue o mesmo procedimento experimental já descrito, acrescentando, porém, várias concentrações mássicas de alumina, 10% e 20%, ao material de base, zircónia estabilizada com 3,4 mol% ítria. Foi

Capítulo 4

considerado também o material de zircónia sem ítria para fins comparativos. A escolha do material de base foi feita considerando as melhores propriedades para aplicações em odontologia, como se descreverá em detalhe no capítulo da discussão dos resultados.

As concentrações mássicas de cada composto utilizado encontram-se apresentadas na Tabela 9. Neste caso não foi necessária a conversão para concentrações molares, uma vez que a literatura referia-se apenas a concentrações mássicas de alumina.

Tabela 9 - Percentagens mássica de zircónia, zircónia estabilizada com 3,4 mol% de ítria e alumina utilizadas para a síntese de nanopartículas de zircónia reforçadas com alumina.

Amostras	% mássica ZrO_2	% mássica 3,4YSZ	% mássica Al_2O_3
ZrO ₂ _10Al ₂ O ₃	90	---	10
ZrO ₂ _20Al ₂ O ₃	80	---	20
3,4YSZ_10Al ₂ O ₃	---	90	10
3,4YSZ_20Al ₂ O ₃	---	80	20

Os compostos usados como precursor, aditivo para estabilização de fase, solvente e catalisador básico foram os mesmos utilizados na síntese de nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria, acrescentando apenas o precursor da alumina, nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, +99%, *Acros Organics*).

As quantidades utilizadas de cada precursor encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Quantidades mássicas dos precursores de zircónia, ítria e alumina utilizados na síntese de nanopartículas de zircónia reforçadas com alumina.

Amostras	$m(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ (g)	$m(ZrO(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$ (g)	$m(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ (g)
ZrO ₂ _10Al ₂ O ₃	---	0,694	0,302
ZrO ₂ _20Al ₂ O ₃	---		0,680
3,4YSZ_10Al ₂ O ₃	0,080		0,331
3,4YSZ_20Al ₂ O ₃	0,080		0,745

As partículas resultantes passaram pelo processo de centrifugação, lavagem e secagem já descrito anteriormente.

4.1.3 Calcinação das nanopartículas

Todas as amostras após a secagem foram submetidas a um processo de calcinação. Para a escolha da melhor temperatura de calcinação para dominância da fase tetragonal da zircónia, as amostras foram analisadas pela técnica de DSC-TG, de modo a identificar os picos de cristalização e/ou transição de fase, e a amostra de zircónia sem adição de ítria foi calcinada a diferentes temperaturas e analisada por DRX. Na Tabela 11 sistematizam-se estas temperaturas e a designação das amostras resultantes. A nomenclatura das amostras assume o formato *zircónia (Z)_temperatura*.

Tabela 11 – Amostra de zircónia calcinada a diferentes temperaturas e nomenclatura das amostras resultantes.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)						
	0	400	500	600	650	700	750
ZrO ₂	Z	Z_400	Z_500	Z_600	Z_650	Z_700	Z_750

Com os resultados obtidos de DSC-TG e DRX da zircónia, definiu-se 700°C como sendo a temperatura de eleição para a calcinação das nanopartículas de zircónia estabilizadas com/sem ítria. Estas nanopartículas foram então calcinadas a 700°C durante 3h. As nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria e reforçadas com alumina foram calcinadas igualmente a 700°C, mas como para além da fase tetragonal da zircónia também se pretendia a fase α -alumina, foi ainda necessário realizar a calcinação destas nanopartículas a 1200°C.

Na Tabela 12 temos as diferentes amostras calcinadas a diferentes temperaturas e a suas respetivas nomenclaturas. A nomenclatura encontra-se nos formatos *zircónia (Z)/YSZ_temperatura* (para as amostras de zircónia e zircónia estabilizada com ítria) e *zircónia (Z)/mol%YSZ_wt%Al₂O₃_temperatura* (para as amostras de zircónia estabilizadas com ítria e reforçadas com alumina).

Capítulo 4

Tabela 12 – Amostras calcinadas a 700°C e 1200°C e respetiva nomenclatura.

Amostras	Temperatura de calcinação (°C)		
	0	700	1200
ZrO ₂	Z	Z_700	Z_1200
1,7YSZ	1,7YSZ	1,7YSZ_700	---
3,4YSZ	3,4YSZ	3,4YSZ_700	3,4YSZ_1200
5,1YSZ	5,1YSZ	5,1YSZ_700	---
6,9YSZ	6,9YSZ	6,9YSZ_700	---
8,8YSZ	8,8YSZ	8,8YSZ_700	---
ZrO ₂ _10Al ₂ O ₃	Z_10A	Z_10A_700	Z_10A_1200
ZrO ₂ _20Al ₂ O ₃	Z_20A	Z_20A_700	Z_20A_1200
3,4YSZ_10Al ₂ O ₃	3,4YSZ_10A	3,4YSZ_10A_700	3,4YSZ_10A_1200
3,4YSZ_20Al ₂ O ₃	3,4YSZ_20A	3,4YSZ_20A_700	3,4YSZ_20A_1200

4.2 Processo de envelhecimento das nanopartículas

4.2.1 Síntese de saliva artificial

A saliva humana é constituída maioritariamente por água, sendo esta cerca de 99%. Nela também estão presentes vários iões/sais (sódio, potássio, cálcio, cloreto de magnésio, bicarbonato e fosfato) e proteínas [76]. Para mimetizar o ambiente bucal foi desenvolvida uma versão simplificada da saliva humana [77].

A síntese da saliva artificial consistiu na preparação de uma mistura de cloreto de sódio (NaCl, ≥99,0%, *Sigma-Aldrich*), cloreto de potássio (KCl, +99%, *Acros Organics*), cloreto de cálcio (CaCl₂, ≥96,0%, *Sigma-Aldrich*), cloreto de magnésio (MgCl₂, ≥98%, *Sigma*), ácido beta-glicerofosfórico, sal disódico pentahidratado (C₃H₇NaO₆.P.H₂O, 98%, *Acros Organics*), metilparabeno (HOC₆H₄CO₂CH₃, *Sigma-Aldrich*), carboximetilcelulose (M.W. 90000 (DS=0,7), *Sigma-Aldrich*) com água destilada, conforme as proporções indicadas na Tabela 13. A mistura foi submetida a uma agitação vigorosa, até se obter uma solução homogénea.

Tabela 13 – Composição da saliva artificial em 100 mL de solução [77].

Componentes	Quantidade (% mássica)
Cloreto de sódio	0,168
Cloreto de potássio	0,24
Cloreto de cálcio	0,03
Cloreto de magnésio	0,01
Ácido beta-glicerofosfórico, sal disódico pentahidratado	0,068
Metilparabeno	0,36
Carboximetilcelulose	2
Água destilada	97,12

4.2.2 Preparação do material

Para a realização do teste de envelhecimento foram utilizadas pastilhas de partículas prensadas. Estas pastilhas (Figura 13) foram preparadas através das partículas secas a 100°C e moídas.

A quantidade de material utilizado foi de 0,6 g, submetida a uma pressão de 100 MPa. As amostras em verde apresentavam um diâmetro de 13,00 mm e espessura 2,38 mm. Os materiais foram submetidos a dois estágios de sinterização: 1200°C/6h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e 1500°C/3h com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As pastilhas sinterizadas a 1200°C apresentaram um diâmetro de 9,02 mm e espessura de 1,67 mm. As sinterizadas a 1500°C originaram pastilhas com 8,50 mm de diâmetro e 1,31 mm de espessura.

A massa volúmica aproximada das pastilhas a verde, sinterizadas a 1200°C e 1500°C são $1,42 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$, $4,22 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ e $6,01 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$, respetivamente. Indicando um aumento de densidade de $2,79 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ com a sinterização a 1200°C e $1,79 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ com a re-sinterização a 1500°C.



Figura 13 – Pastilhas de nanopartículas de zircónia preparadas para o teste de envelhecimento acelerado.

A nomenclatura dos compactos sintetizados a 1200°C e 1500°C, antes e depois de serem submetidos ao envelhecimento, encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 – Nomenclatura dos compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C, antes e após o envelhecimento.

Amostras	Temperatura de calcinação (°C)	
	1200°C	1500°C
	Não envelhecidas	
Z	Z_1200_S	Z_1500_S
3,4YSZ	3,4YSZ_1200_S	3,4YSZ_1500_S
3,4YSZ_10A	3,4YSZ_10A_1200_S	3,4YSZ_10A_1500_S
	Envelhecidas	
Z	Z_1200_SE	Z_1500_SE
3,4YSZ	3,4YSZ_1200_SE	3,4YSZ_1500_SE
3,4YSZ_10A	3,4YSZ_10A_1200_SE	3,4YSZ_10A_1500_SE

4.2.3 Envelhecimento em saliva artificial

O procedimento usado para o envelhecimento das nanopartículas segue o princípio da técnica proposta por Chevalier *et al.* [30], mas difere desta mesma técnica pelo facto de não ser utilizada uma autoclave, e o líquido de envelhecimento em vez de ser água é saliva artificial.

A montagem experimental usada para a realização do teste é semelhante à utilizada para a síntese das nanopartículas (Figura 12). Os discos dos materiais preparados foram transferidos para um reator de vidro contendo 100 mL de saliva artificial. Posteriormente o reator foi introduzido num banho de óleo que se encontrava a 134°C. Sob temperatura constante e refluxo contínuo, o banho foi mantido durante 1 hora. Passado este tempo,

deixou-se a solução arrefecer à temperatura ambiente e foi retirada a pastilha. Posteriormente, o material envelhecido foi analisado pelas técnicas de MEV e DRX, a fim de avaliar as possíveis alterações introduzidas pelo teste de envelhecimento.

4.3 Caracterização química e estrutural

As partículas obtidas foram submetidas a várias análises de carácter químico e estrutural de modo a identificar as fases presentes na amostra, a fim de relacionar estas propriedades com as condições experimentais utilizadas na síntese das partículas e com a temperatura de calcinação. As amostras foram caracterizadas antes e após o processo de calcinação.

Para a caracterização, foram utilizadas as seguintes técnicas: análise elemental (AE), análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varrimento (DSC-TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR), microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SDE). A finalidade da utilização de cada uma destas técnicas será descrita de uma forma detalhada nos subcapítulos que se seguem.

4.3.1 Análise elemental

A análise elemental é uma técnica utilizada para analisar amostras de material inorgânico ou orgânico em termos da composição elemental, comumente aos elementos: carbono (C), hidrogénio (H), nitrogénio (N), enxofre (S) e oxigénio (O). Ela pode ser utilizada para uma abordagem qualitativa das amostras, mas a sua aplicação é sobretudo quantitativa, para determinação de percentagens mássicas dos elementos de interesse (C, H, N, S e O). Desta forma, ela auxilia na determinação da estrutura de compostos desconhecidos, no controlo da qualidade, pela determinação da pureza do material e determinação de percentagem de componentes orgânicos [78]. No caso em estudo, a AE será utilizada para determinar a fração de compostos orgânicos remanescentes, e assim, avaliar a pureza do material sintetizado.

Os materiais a analisar por esta técnica requerem uma preparação prévia. Cada tipo de material exige uma preparação diferente. Materiais como pós, que é o caso em estudo, têm que passar por um processo de secagem e moagem até atingirem um diâmetro de partículas de

aproximadamente 0,2 a 0,5 mm. A quantidade de amostra usada é preferencialmente superior a 10 mg [78].

O princípio de funcionamento da análise elemental passa por dois métodos diferentes, dependendo dos elementos que se pretende determinar, C, H, N, S ou o O. Para a determinação de C, H, N, S usa-se o método quantitativo de combustão *flash* dinâmica (método Pregl-Dumas). Neste método a amostra é primeiramente envolta numa cápsula de estanho e colocada num *autosampler*; depois é transferida para um reator de combustão, constituído por um tubo vertical de quartzo, mantido a uma temperatura de 1020°C. A amostra sofre um processo de purga com hélio, que será temporariamente enriquecida com O₂, de modo a se obter uma combustão completa. A amostra e a cápsula fundem-se e o estanho promove uma reação de combustão violenta (*flash*) a temperatura superior a 1800°C, originando uma mistura gasosa de CO₂, H₂O, SO₂/SO₃ e óxidos de azoto (NO_x). Estes gases são depois encaminhados para uma coluna de cromatografia gasosa (GC) e detetados por um detetor de condutividade térmica (TCD), o qual fornece um sinal proporcional à massa dos componentes individuais da mistura, que traduz respetivamente as quantidades de C, H, N e S presentes na amostra [78].

A determinação da percentagem do oxigénio é feita através do método de Unterzaucher modificado. Neste método, uma amostra envolta em cápsula de prata é transferida para um tubo pirolítico, onde sofre uma reação de pirólise a 1070°C. A camada de carbono revestida com níquel do tubo faz com que todo o oxigénio seja convertido em CO. A mistura resultante da pirólise passa por uma coluna de cromatografia gasosa a 100°C, para a separação do CO do N₂, CH₄ e H₂, sendo depois detetado por um detetor de condutividade térmica, que fornece um sinal elétrico proporcional à concentração de monóxido de carbono, de onde depois se calcula a quantidade de oxigénio [78].

Para caracterizar os materiais sintetizados por análise elemental, recorreu-se ao equipamento *EA 1108 CHNS-O*, da *Fisons Instruments*.

4.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é a técnica mais utilizada na espectroscopia de infravermelho. Dá informação sobre as ligações químicas presentes numa determinada amostra [79].

No FTIR a radiação com comprimento de onda na região do infravermelho passa pela amostra, sendo parte desta radiação absorvida e outra parte transmitida. A razão da

Capítulo 4

intensidade antes e depois da incidência na amostra, em função do comprimento de onda da absorção, dá origem ao espectro de transmitância da mesma. Cada material diferente contém uma combinação única de ligações químicas entre átomos que o constituem e absorções características no infravermelho. Assim sendo, não existem compostos diferentes que produzam exatamente o mesmo espectro de infravermelho. Os picos de absorção correspondem às frequências de vibração entre as ligações dos átomos do material, e a intensidade destes picos dá-nos indicação aproximada da quantidade relativa de um determinado grupo químico presente na amostra [79].

No funcionamento do FTIR, um feixe de energia é gerado através de uma fonte (corpo sólido inerte que quando aquecido a uma temperatura de 1500-2200K, emite uma radiação contínua semelhante à um corpo negro) [79]. Este passa através de uma abertura que controla a quantidade de energia que chega até à amostra. O feixe entra no interferómetro, onde ocorre a “codificação espectral”. Ao sair do interferómetro o feixe entra na amostra e é em parte transmitido ou refletido através da superfície da amostra, dependendo do tipo de análise que se pretende (ATR ou KBr). O sinal resultante é detetado por um detetor e transferido para um computador onde se realiza a transformada de Fourier do sinal e por fim é apresentado um espectro de infravermelho característico do material [80].

Para a realização de FTIR no modo KBr é necessário a preparação de pastilhas. São necessárias duas pastilhas, uma somente com KBr, designada por branco, e uma outra pastilha, resultante da mistura da amostra a analisar com o KBr, em proporção mássica de 1:100. Estas pastilhas têm que ser finas e o máximo possível transparentes para que sejam facilmente atravessadas pela radiação infravermelha [79]. O branco é utilizado para adquirir a absorção de fundo, sendo o seu espectro depois utilizado para subtrair ao da amostra, obtendo desta forma o espectro correspondente ao material em estudo sobre uma baseline bem definida. A utilização do KBr passa por um processo de moagem e secagem a temperatura de 60°C durante 24h, de forma a eliminar a maior quantidade possível de água. Este processo é também repetido para a mistura contendo a amostra e o KBr. Passado o tempo de secagem, as pastilhas são prensadas e transferidas para o aparelho de FTIR, a fim de se recolher o espectro de infravermelho (IR).

A interpretação dos espectros obtidos através do FTIR pode ser feita através de uma análise qualitativa, recorrendo a tabelas de correlação. Estas permitem fazer a correlação entre os grupos funcionais conhecidos e a frequência de absorção de grupos em IR. A utilização destas tabelas requer um certo cuidado, uma vez, que podem existir incertezas associados à

sobreposição de picos, estado físico/espessura da amostra e também outras incertezas introduzidas por limitações instrumentais. A interpretação dos resultados, também pode ser realizada, através da comparação dos espectros de compostos desconhecidos com os espectros dos compostos puros [80].

O equipamento utilizado para a aplicação desta técnica nas amostras é da marca *Jasco*, modelo *FT/IR 4200*. Para obter o espectro do FTIR utilizaram-se 128 *scans*, uma resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$ e uma faixa de número de onda que varia entre 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.3 Análise térmica simultânea (DSC-TG)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e termogravimetria (TG) pertencem ao grupo de análises térmicas (TA- *Thermal Analysis*). Este grupo de técnicas estuda a relação entre as propriedades das amostras e a temperatura. As propriedades e transformações físicas e/ou químicas introduzidas nas amostras, por efeito da temperatura, fornecem informações importantes para o estudo destes materiais. Através destas técnicas podem-se estudar materiais em vários estados físicos (sólido, líquido, gel), utilizando apenas uma pequena quantidade de amostra ($0,1\ \mu\text{g}$ - $10\ \text{mg}$) [81].

A DSC permite fazer o registo da variação de entalpia (fluxo de calor) em função da temperatura. Neste tipo de análise, uma amostra em estudo e a amostra de referência são aquecidos em simultâneo usando dois fornos independentes, com um programa de temperatura em atmosfera controlado [81]. O fluxo de calor é registado, quando é necessário retirar ou fornecer energia a um dos fornos, em virtude da ocorrência de reações exotérmicas ou endotérmicas durante o aquecimento.

As áreas dos picos resultantes da DSC são diretamente proporcionais a variação da entalpia:

$$A = K \Delta H m \quad \text{Equação 2}$$

Sendo ΔH a variação de entalpia (fluxo de calor); m a massa da amostra reativa; K o coeficiente de calibração (que é independente da temperatura); A área do pico correspondente.

Uma vez que se está a pressão constante, pode-se relacionar a capacidade calorífica ($C_p = \frac{dH}{dt}$) de um material com o fluxo de calor ou variação de entalpia ($\frac{dH}{dt}$) utilizando a seguinte expressão:

$$C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{\Delta H}{\Delta t} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ a taxa de aquecimento.

Através da DSC é possível realizar estudos cinéticos, determinação de temperaturas características tais como: a de fusão, a de cristalização e a transição vítrea.

Neste trabalho a DSC é utilizada para a determinação da temperatura de cristalização da zircônia. Esta temperatura é representada por um pico exotérmico no gráfico de DSC.

A TG permite, através de uma balança de alta precisão, registrar a variação de massa de uma amostra ao longo do tempo em função da temperatura, em atmosfera controlada. As variações de massa devem-se a modificações químicas dos materiais. Os resultados desta análise são representados por meio de um termograma que pode ser utilizado para a identificação de fases ou para o estudo de processos de reação (oxidação, redução, decomposição, entre outros).

A DSC e TG podem ser utilizadas para realizar análises separadamente ou em simultâneo (STA-análise térmica simultânea) [81]. Para a caracterização das amostras neste trabalho usaram-se estas técnicas em simultâneo. A sua utilização em conjunto para o estudo de uma mesma amostra é muito vantajosa, porque ao usar as duas técnicas em simultâneo com a mesma amostra, simplifica-se a interpretação dos resultados. A informação obtida permite a diferenciação entre os eventos endotérmicos e exotérmicos que não têm perda de peso associada, como a fusão e cristalização, e aqueles que envolvem uma perda de massa, como a degradação.

Um aparelho de DSC-TGA é composto por cadinhos de materiais inertes (Al, Pt, Ni, Cu, Alumina, quartzo), balança de alta precisão, sensores de temperatura (termopares), forno e um sistema de passagem de gás de purga (azoto, árgon ou hélio) [81].

A caracterização das amostras por DSC-TG foi realizada num aparelho da marca *PerkinElmer* e modelo *STA 6000*, usando-se um varrimento de temperatura de 25°C a 990°C com um passo de 20°C/min. A TG foi realizada em modo dinâmico e a DSC foi em fluxo térmico (*heat-flux* DSC).

4.3.4 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica de análise estrutural que permite analisar o arranjo dos átomos na estrutura cristalina dos materiais, através da identificação das fases sólidas neles presentes. É uma técnica versátil e sobretudo não é destrutiva [82].

A difração de raios X é um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente na amostra e os elétrons dos átomos componentes de um material. Para que a difração coerente aconteça é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente (λ) seja da mesma ordem de grandeza do espaço interatômico do material analisado, e a interferência da radiação difratada deve ser construtiva, o que acontece para alguns valores do ângulo incidente θ , ou seja, o fenômeno de difração tem de obedecer à lei de Bragg (Equação 4) [82], [83]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Equação 4}$$

Sendo n a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância entre a família de planos da amostra e θ é o ângulo de incidência dos raios X na amostra.

Os raios X (ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,05 e 0,25 nm) utilizados neste tipo de análise são gerados por um tubo de raios catódicos, através do aquecimento de um filamento de tungstênio e da aplicação de uma diferença de potencial (~30-40 kV) entre este filamento e o alvo [82].

A intensidade da radiação difratada, entre outros fatores, depende do número de elétrons do átomo. Os átomos estão distribuídos no espaço de tal forma que vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos e elétrons, fazendo com que as intensidades das radiações difratadas sejam, por consequência, distintas para diversos planos cristalinos. Estes planos são denominados de planos cristalográficos e são indexados por meio de índices de Miller (hkl) [83].

O resultado da difração de raios X é apresentado por meio de um difratograma, que traduz o padrão de difração do material. Cada pico do difratograma corresponde uma série de planos paralelos que difratam os raios X. A identificação das fases pode ser realizada recorrendo a uma análise qualitativa, mas também é possível efetuar uma análise quantitativa.

Capítulo 4

A análise qualitativa é feita através da comparação das posições dos picos com os padrões de difração da base de dados da ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). A análise quantitativa, por sua vez, é feita através da avaliação das alturas ou áreas dos picos de cada fase sólida presente e, por exemplo, comparando estas com as de um padrão interno conhecido [83].

A partir do difratograma obtido, pode-se determinar os parâmetros da célula unitária do cristal, calculado pelas fórmulas quadráticas correspondentes aos sistemas cristalinos em estudo.

Com a técnica de DRX é possível determinar o tamanho médio das cristalites. Para isso utiliza-se a equação de Scherrer (Equação 5) [83]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5}$$

Sendo:

D - Tamanho médio das cristalites do material;

K - Número adimensional que depende da forma das partículas e normalmente é usado 0,9 como valor de referência para partículas de forma desconhecida;

λ - Comprimento de onda dos raios-X usados;

β - Largura do pico mais alto a meia altura (em termos de 2θ medido em radianos);

θ - Ângulo de Bragg.

Para a realização das análises, o equipamento utilizado foi da marca *Bruker 8D-Advance*, usando radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,154184$ nm) filtrada com folha de Ni numa geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ . A aquisição foi feita na gama de 2θ de 20° a 120° , com um passo de $0,03^\circ$ e um tempo de aquisição de 5 s por passo. Os programas utilizados para tratar os resultados foram: *EVA* e *TOPAS*, recorrendo-se ainda às fichas PDF (*Powder Diffraction Files*) da base de dados ICDD. Os dados dos difratogramas foram comparados com os calculados usando o método *Pawley* que refina o perfil dos picos e as suas intensidades.

4.3.5 Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica bastante utilizada para a caracterização de materiais. Através dela é possível estudar a morfologia, topografia, o tamanho das partículas e a constituição química de um dado material se o microscópio estiver associado à técnica de SDE (Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X).

O princípio de funcionamento do MEV baseia-se na incidência de um feixe de eletrões de alta energia na amostra e subsequente recolha por detetores dos sinais emitidos da superfície da amostra. A fonte mais usada de eletrões corresponde à emissão termiônica gerada a partir de um filamento de tungsténio quando submetida a uma diferença de potencial. À medida que o feixe percorre a amostra, os sinais recolhidos pelos detetores vão-se alterando de acordo com a profundidade atingida pelos eletrões na amostra. A imagem obtida é proveniente de fenómenos de interação dos eletrões com a amostra [84].

Da interação do feixe de eletrões com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e eletrões tais como: a emissão de eletrões secundários (ES), eletrões retro difundidos (ER) ou *backscattered electrons* (BSE) e emissão de raios-X. Os eletrões secundários são originados a partir das interações com perda de energia de eletrões primários com a amostra (*dispersão* não elástico), enquanto os eletrões retrodifundidos são produzidos da interação de eletrões com a amostra sem alteração da energia cinética (dispersão elástica). Os ES e ER produzem os sinais de maior interesse para a formação da imagem. Os eletrões secundários fornecem uma imagem topográfica da superfície da amostra e são responsáveis pelas imagens de alta resolução; os eletrões retrodifundidos fornecem imagens características de variação da composição elemental da amostra, através de contraste em tons de cinza. O contraste dado pelos eletrões retrodifundidos depende da topografia da superfície da amostra e do número atómico médio dos elementos que a constituem. A medição dos raios-X característicos provenientes da amostra permitem realizar a análise de SDE, sendo possível assim obter informações acerca da constituição química do material [84].

Um aparelho de MEV é composto por uma coluna de eletrões, câmara de amostra, sistema de vácuo e ainda um sistema de controlo eletrónico e de imagem. Durante a realização de análises, o sistema é mantido sob vácuo, para eliminar a interação dos eletrões com as moléculas presentes na atmosfera envolvente. Normalmente procede-se à aplicação de um filme fino de material condutor sobre a amostra (normalmente ouro), para se poderem observar materiais com condutividade elétrica baixa. Nestes casos, se não for aplicado o

filme, os elétrons acumulam-se na superfície provocando um brilho intenso que impossibilita uma boa visualização da amostra [84].

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varrimento foi efetuada com um equipamento *TESCAN VEGA3*, usando uma voltagem de 20kV tendo acoplado um espectrómetro SDE.

4.4 Caracterização mecânica

Os materiais obtidos foram caracterizados em termos da sua microdureza. A preparação do material seguiu o procedimento descrito no subcapítulo 4.2.2, acrescentando-se uma etapa de polimento.

4.4.1 Microdureza

A dureza é a medida da resistência do material à deformação plástica localizada. O teste de dureza é um teste não destrutivo e de baixo custo, sendo por isso muito utilizado em indústrias para o controle de qualidade dos materiais [85].

Este teste é realizado normalmente com o auxílio de um penetrador. O penetrador (ou indentador) utilizado tem de ser mais duro que o material a estudar. Usualmente são indentadores de aço, carboneto de tungstênio ou diamante. O indentador de forma específica é forçado a entrar na superfície de um material, com uma força e tempo de aplicação controlados [85], deixando deste modo impressões no material, replicando o negativo da sua forma.

Existem três métodos principais de ensaio de dureza: Brinell, Vickers, e Rockwell. Estes diferem na carga aplicada e geometria do indentador.

O teste de dureza pode ser classificado de acordo com o valor da carga em macro, micro e nanodureza. Neste projeto será realizado o ensaio de microdureza Vickers.

Na realização de teste de dureza, a superfície do material a analisar tem que ser plana e lisa. A espessura do material deve ter pelo menos 10 vezes a profundidade de penetração, e a distância entre um ponto de indentação e outro ou da borda do material tem que ser pelo menos três vezes o diâmetro da indentação.

Capítulo 4

No teste microdureza Vickers é utilizado um indentador de diamante, com forma de pirâmide e base quadrada, com ângulo entre as faces opostas de 136°. O microindentador é pressionado contra o material com uma determinada carga por um certo período de tempo (10 a 15 s), deixando no material uma impressão em forma de losango (Figura 14). Devido às pequenas dimensões destas impressões, utiliza-se um microscópio ótico com alta resolução para medir as diagonais do losango [86].

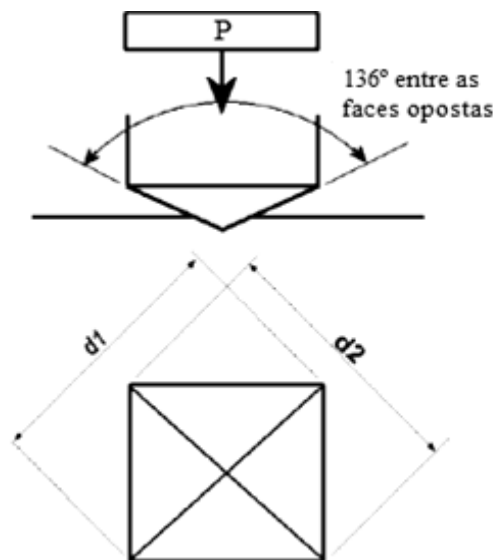


Figura 14 - Indentação pelo teste de microdureza Vickers [86].

Com o valor da carga aplicada e a média das diagonais, pode-se determinar o valor da dureza utilizando a seguinte expressão:

$$\mathbf{HV=1,8544 (F/d^2)} \qquad \mathbf{Equação 6}$$

Em que F (kg) é a carga aplicada e d (mm) a média das diagonais da impressão deixada pelo indentador.

Os materiais nanocristalinos normalmente possuem maior dureza do que os materiais convencionais, devido à redução do tamanho das partículas. A relação entre o tamanho das partículas, d , e a dureza, H , é expresso pela equação de Hall-Petch [87]:

$$\mathbf{H=H_0+k/\sqrt{d}} \qquad \mathbf{Equação 7}$$

em que H_0 e k são constantes.

Capítulo 4

A microdureza Vickers foi realizada num aparelho *Duramin-1/-2* equipado com um indentador de diamante em forma de pirâmide. A carga usada foi de 1kg e o tempo de carga de 15 s. Para o cálculo da dureza o material foi indentado em dez pontos diferentes.

5 Resultados e Discussão

Como referido anteriormente, as nanopartículas sintetizadas pelo método sol-gel, depois de calcinadas a diferentes temperaturas, foram caracterizadas quanto às suas propriedades químicas e estruturais, bem como segundo as suas propriedades mecânicas em compactos sinterizados.

Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de análise e caracterização. A apresentação destes resultados é feita de acordo com a ordem da síntese das nanopartículas e por ordem crescente da temperatura de calcinação. A ordem definida está relacionada com o facto de os resultados obtidos para as nanopartículas de zircónia estabilizadas com/sem ítria, influenciarem diretamente na escolha do material e para a escolha das respetivas temperaturas de calcinação para poder haver continuidade do trabalho.

5.1 Aparência das nanopartículas sintetizadas

As nanopartículas sintetizadas, após a centrifugação, estavam aglomeradas, formando uma massa branca, como se pode observar na Figura 15.



Figura 15 – Nanopartículas de zircónia sintetizadas por sol-gel, após a centrifugação.

Com a secagem, as nanopartículas ainda permaneceram aglomeradas, sendo por isso necessária uma etapa de moagem para as separar. Independentemente da constituição química das nanopartículas, depois de moídas, todas deram origem a um pó branco.

As diferentes amostras sintetizadas encontram-se representadas na Figura 16.

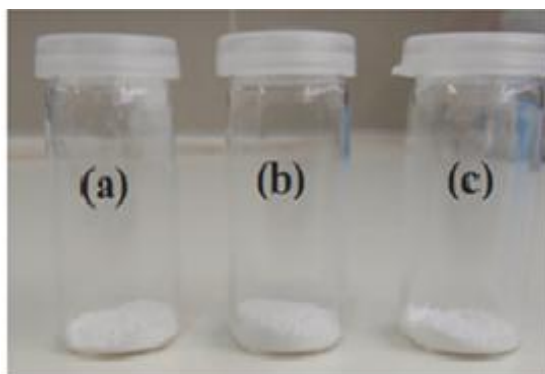


Figura 16 – Nanopartículas de zircónia (a), zircónia-íttria (b) e zircónia-íttria-alumina (c) sintetizadas pelo método sol-gel, depois de secas e moídas.

Com o processo de calcinação a temperaturas de 700°C e 1200°C, as nanopartículas conservaram a sua cor inicial. Ao longo do tratamento térmico foi possível notar que as partículas ficaram mais agregadas com o aumento da temperatura.

5.2 DSC-TG

Antes de realizar qualquer tipo de análise e sem estarem sujeitas a tratamento térmico, as nanopartículas foram submetidas à técnica de DSC-TG para definir a temperatura de cristalização e avaliar a perda de massa das nanopartículas associadas ao aumento da temperatura.

5.2.1 Nanopartículas de zircónia e zircónia-íttria

Os termogramas obtidos da análise simultânea (DSC-TG) das nanopartículas de zircónia, estabilizadas ou não com ítria encontram-se representados na Figura 17. Estes termogramas estão representados por ordem crescente da percentagem de ítria presente nas amostras.

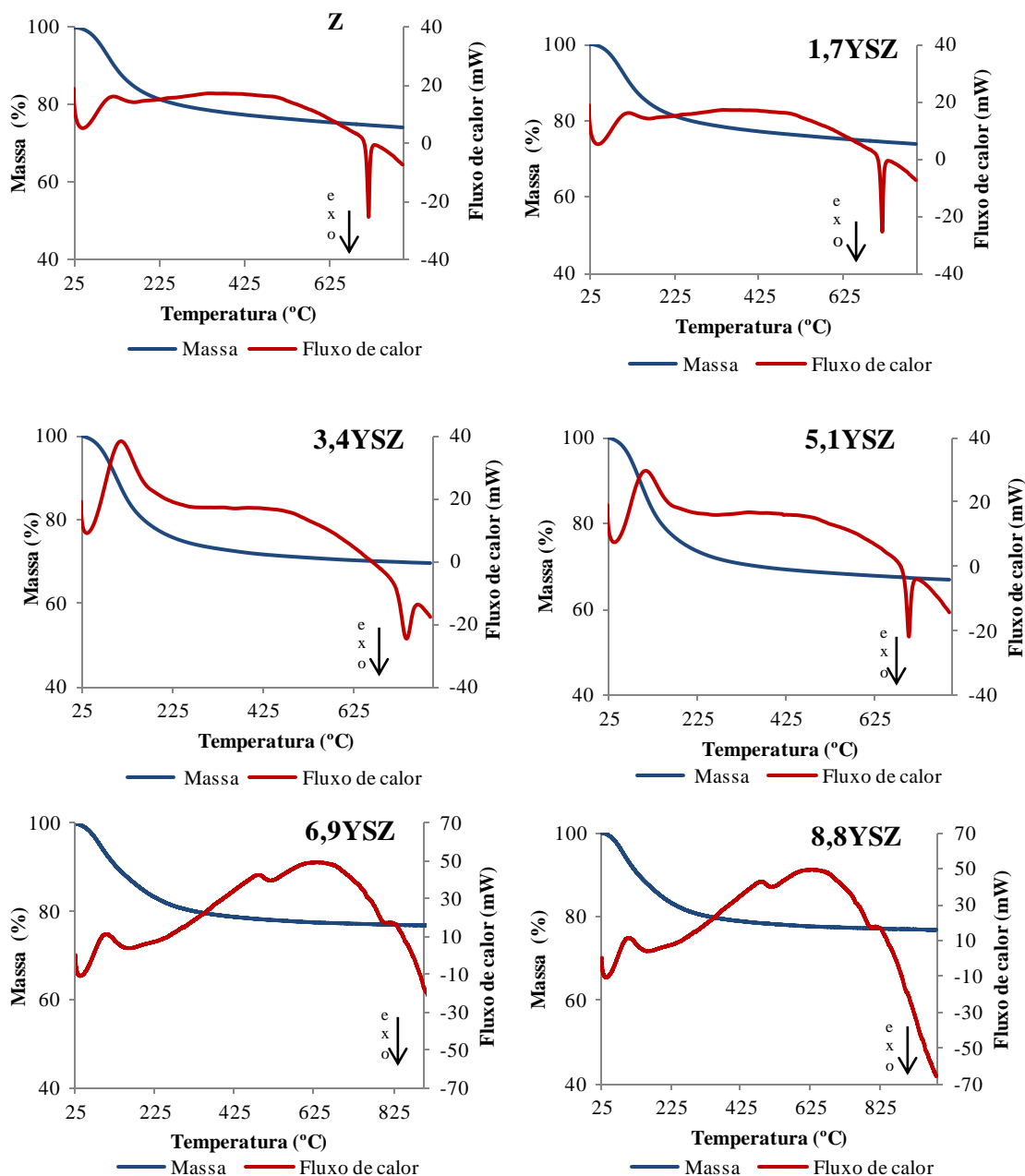


Figura 17 – Termogramas da análise térmica simultânea (DSC-TG) às nanopartículas de zircônia e zircônia-ítria.

Os termogramas de DSC-TG das partículas estabilizadas com 0-5,1 % mol ítria apresentam um comportamento semelhante entre si, como se pode ver na Figura 17. Nas curvas de DSC é visível para todas as amostras um pico largo endotérmico entre 104°C e 119°C (*vd.* Tabela 15), correspondente à evaporação de água presente na amostra. Na faixa de temperaturas de 704-743°C, observa-se um pico exotérmico, correspondente à cristalização destes materiais. Estes picos variam de intensidade de material para material, estando relacionados com a quantidade de energia libertada durante o processo de cristalização. A

Capítulo 5

amostra com maior perda de energia é a Z e a menor perda verifica-se para a amostra 3,4YSZ. Os valores da temperatura onde aparecem os picos de cristalização para cada amostra encontram-se na Tabela 15.

As duas amostras com maior quantidade de ítria (6,9YSZ e 8,8YSZ) originaram um termograma de DSC diferente das amostras com menor quantidade de ítria. Aqui surgem dois picos exotérmicos, um em $\sim 525^{\circ}\text{C}$ para ambas as amostras, e outro em $809,2^{\circ}\text{C}$, para a amostra 6,9YSZ, e $805,1^{\circ}\text{C}$ para a amostra 8,8YSZ. As curvas apresentam também uma elevação maior na zona dos $450\text{-}800^{\circ}\text{C}$, o que não se verifica nos restantes gráficos. Os picos observados a temperatura mais alta são devidos à cristalização das amostras.

As curvas de TG para todas as amostras analisadas apresentaram um comportamento semelhante, onde se observa uma perda acentuada de massa na faixa de 25°C até aproximadamente 300°C . A partir desta temperatura e até 900°C a perda de massa não é significativa. Os valores correspondentes à perda de massa das amostras estão listados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores da temperatura dos picos endotérmico e exotérmico, e perda de massa das nanopartículas de zircónia e zircónia-ítria.

Amostras	Pico endotérmico ($^{\circ}\text{C}$)	Pico exotérmico ($^{\circ}\text{C}$)	Perda de massa (%)
Z	118,8(2)	716,0(1)	25,8(2)
1,7YSZ	118,8(2)	714,1(1)	25,8(2)
3,4YSZ	113,1(1)	743,2(1)	30,4(1)
5,1YSZ	111,2(1)	705,0(2)	33,1(1)
6,9YSZ	104,3(1)	809,2(1)	29,4(1)
8,8YSZ	104,3(1)	825,1(1)	30,8(1)

A perda de massa, em média, foi de 29%. As amostras de zircónia estabilizadas com ítria apresentam um aumento da perda de massa comparativamente à amostra sem adição de ítria, excepto para a amostra 1,7YSZ para a qual esse valor se manteve constante. Estes aumentos não são proporcionais ao aumento da concentração de ítria, sendo que a maior perda é verificada para a amostra 5,1YSZ e menor a perda para a amostra 1,7YSZ. Da amostra Z para a 5,1YSZ houve um incremento de perda de massa de 7,3%, mas para as amostras 6,9YSZ e 8,8YSZ, houve uma diminuição da perda de cerca de 3%. Assim, estas variações estarão certamente relacionadas com a presença de impurezas (solvente e catalizadores residuais) nas amostras e não com a sua fase constituinte.

5.2.2 Nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-ítria-alumina

Na Figura 18 apresentam-se as curvas de DSC-TG das nanopartículas de zircônia reforçadas com alumina e zircônia estabilizada com ítria e reforçada com alumina.

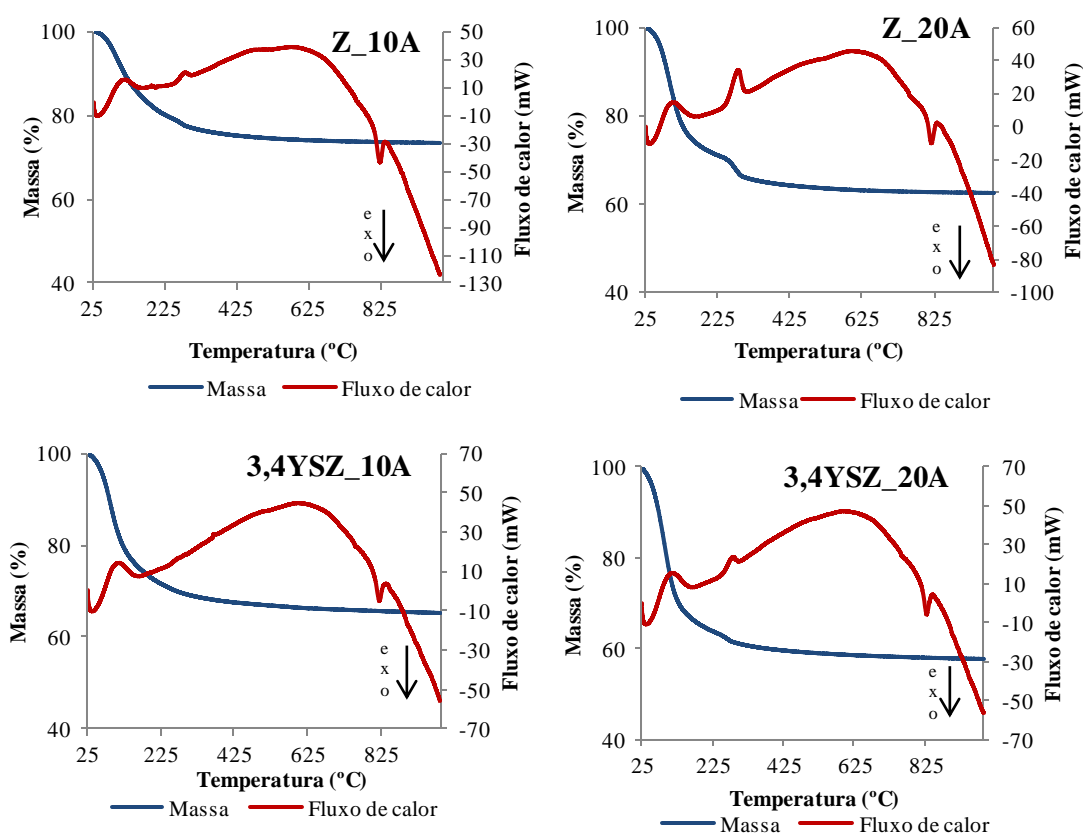


Figura 18 - Termogramas da análise térmica simultânea (DSC-TG) das nanopartículas de zircônia sem/com ítria e reforçadas com alumina.

As curvas de DSC destas partículas apresentam de uma forma geral um comportamento semelhante. Todas têm o pico correspondente à evaporação da água, em cerca de 100°C. Mais a frente, em torno de 300°C observa-se um outro pico endotérmico que normalmente está associado a dissociação/desidratação de hidratos (desidroxilação) [90]. Na amostra de 3,4YSZ_10A este pico é quase inexistente. Os picos de cristalização destes materiais encontram-se na faixa de temperatura de 821-834°C, como se pode comprovar pelos valores da Tabela 16.

Nas amostras com adição de alumina houve um deslocamento dos picos de cristalização para valores de temperatura mais elevados (em cerca de 100°C) em relação a algumas das amostras sem alumina (vd. Tabelas 15 e 16).

Capítulo 5

As curvas de TG indicam maior perda de massa nas amostras entre os 25°C e 300°C, seguido de uma perda quase contínua, semelhante ao caso das nanopartículas sem alumina. Nas amostras com 20% de alumina (Z_20A e 3,4YSZ_20A) verifica-se uma deflexão na curva de TG por volta dos 225°C, indicando uma variação de massa mais expressiva devida à desidroxilação.

A Tabela 16 sumaria os resultados da perda de massa das amostras.

Tabela 16 - Valores da temperatura dos picos endotérmicos e exotérmico, e perda de massa das nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-ítria-alumina.

Amostras	Picos endotérmicos (°C)	Pico exotérmico (°C)	Perda de massa (%)
Z_10A	109,6(1) 276,9(1)	828,4(1)	26,7(1)
Z_20A	105,4(1) 280,7(1)	821,2(1)	37,6(1)
3,4YSZ_10A	99,9(1) ---	828,2(1)	34,9(1)
3,4YSZ_20A	102,7(1) 274,1(1)	833,0(1)	42,3(1)

Os resultados da Tabela 16 apontam para uma perda de massa média de aproximadamente 35%, sendo a amostra com maior perda a 3,4YSZ_20A e a de menor perda a Z_10A. Nota-se a partir destes valores que as amostras com maior quantidade de alumina são as que têm maior perda de massa, o que está de acordo com os resultados de desidroxilação, indicando que a alumina tem maior tendência a ter como compostos intermédios os hidróxidos de alumínio.

Comparativamente às amostras sem adição de alumina (Tabela 14), nestas amostras a perda de massa média (35%) é maior em 6%.

5.3 DRX

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados, dos seus parâmetros de rede e do tamanho das cristalites.

A determinação da temperatura que proporciona a formação da fase tetragonal da zircônia foi uma das principais preocupações iniciais deste projeto, devido à falta de consenso na literatura sobre este tópico. Optou-se então por realizar a calcinação da zircônia não estabilizada utilizando várias temperaturas, começando com a temperatura de 400°C e

subindo gradualmente até 750°C. As partículas obtidas foram submetidas a DRX, e os respectivos difratogramas encontram-se representados na Figura 19.

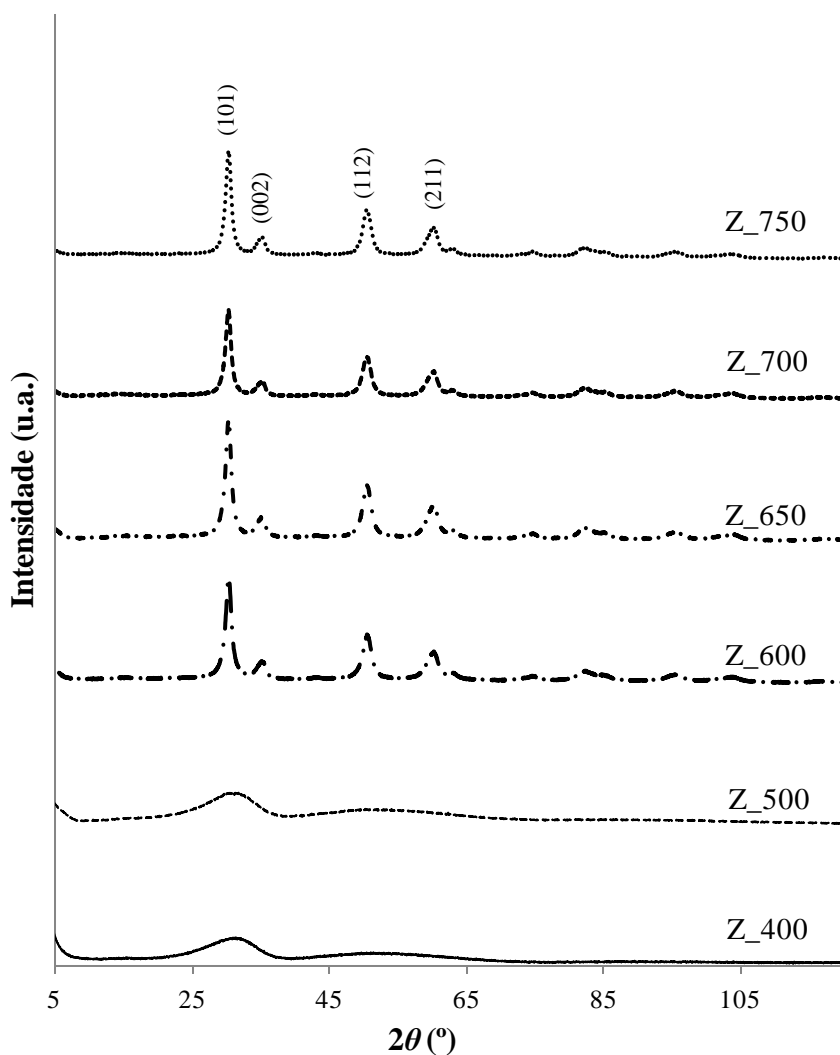


Figura 19 - Difratogramas da zircónia para diferentes temperaturas de calcinação.

Para as temperaturas de 400 e 500°C a zircónia é amorfa, o que é comprovado pela existência de bossas largas nos difratogramas. Com o aumento da temperatura para 600°C, são visíveis no difratograma picos mais altos e estreitos, correspondentes à fase tetragonal da zircónia. Para 650°C a fase predominante é a tetragonal. Entre 700°C e 750°C a diferença dos difratogramas não é significativa. O aumento de temperatura leva ao desaparecimento completo da fase amorfa, isto é, ao aumento do grau de cristalização.

Os parâmetros de rede e o tamanho das cristalites da zircónia calcinada a várias temperaturas encontram-se na Tabela 17.

Capítulo 5

Tabela 17 - Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia calcinadas a diferentes temperaturas.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Z_600	Tetragonal	3,58(1)	3,58(1)	5,17(1)	9,30(1)
Z_650	Tetragonal	3,58(1)	3,58(1)	5,17(1)	9,70(1)
Z_700	Tetragonal	3,58(1)	3,58(1)	5,17(1)	10,20(1)
Z_750	Tetragonal	3,58(1)	3,58(1)	5,17(1)	10,90(1)

Para a gama de temperatura de 600-750°C não se verifica nenhuma alteração nos parâmetros de rede. Relativamente ao tamanho das cristalites, verifica-se um aumento com o aumento da temperatura, como seria de esperar. Relacionando o tamanho das cristalites com a FWHM (β), constata-se que existe um estreitamento dos picos da fase tetragonal, uma vez que estas duas grandezas são inversamente proporcionais. O estreitamento dos picos indica um aumento da cristalinidade dos materiais.

Considerando a quantidade de material amorfo, a fase tetragonal, o tamanho das cristalites e também os resultados de DSC-TG das nanopartículas (temperatura de cristalização), as temperaturas que aparentam ser mais promissoras para a calcinação da zircónia são 700°C e 750°C. De entre estas temperaturas, 700°C foi a escolhida, por proporcionar um material com menor tamanho das cristalites e por não ultrapassar a temperatura de cristalização para a fase tetragonal. Este valor de temperatura é também semelhante a outros reportados na literatura, o que permitirá comparações válidas.

Assim, definiu-se a temperatura de 700°C como sendo a mais adequada para a obtenção da fase tetragonal das partículas de zircónia estabilizadas com ítria. Também se considerou a temperatura de 1200°C, uma vez que para as amostras com adição de alumina, só se obtém a fase α -alumina a partir dessa temperatura [74].

A seguir são apresentados os resultados da DRX para as diferentes partículas sem tratamento térmico e calcinadas a 700°C e 1200°C.

5.3.1 Nanopartículas de zircónia e zircónia-íttria

▪ Amostras sem tratamento térmico

Obtiveram-se difratogramas de todas as nanopartículas de zircónia estabilizada ou não com ítria, sem tratamento térmico. Todos eles são semelhantes para as diferentes concentrações de ítria. Assim, optou-se pela representação (Figura 20) de apenas um difratograma.

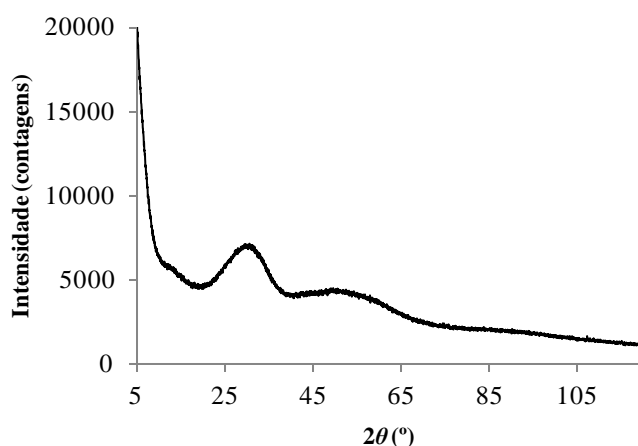


Figura 20 – Difratograma das nanopartículas de zircónia estabilizada com ítria sem tratamento térmico.

Do difratograma anterior pode-se constatar que não existem picos correspondentes às fases cristalinas monoclinica, tetragonal nem cúbica da zircónia, estando apenas presentes bossas largas características de materiais amorfos. As cristalites são muito pequenas, variando entre 1,3-4,5 nm. A amostra com menor tamanho de cristalite é a zircónia sem adição de ítria e aquela com maior tamanho é a zircónia estabilizada com 8,8 % mol de ítria.

Capítulo 5

Amostras com tratamento térmico a 700°C

Os difratogramas das nanopartículas de zircónia estabilizadas ou não com diferentes percentagens de ítria e calcinadas a 700°C encontram-se na Figura 21.

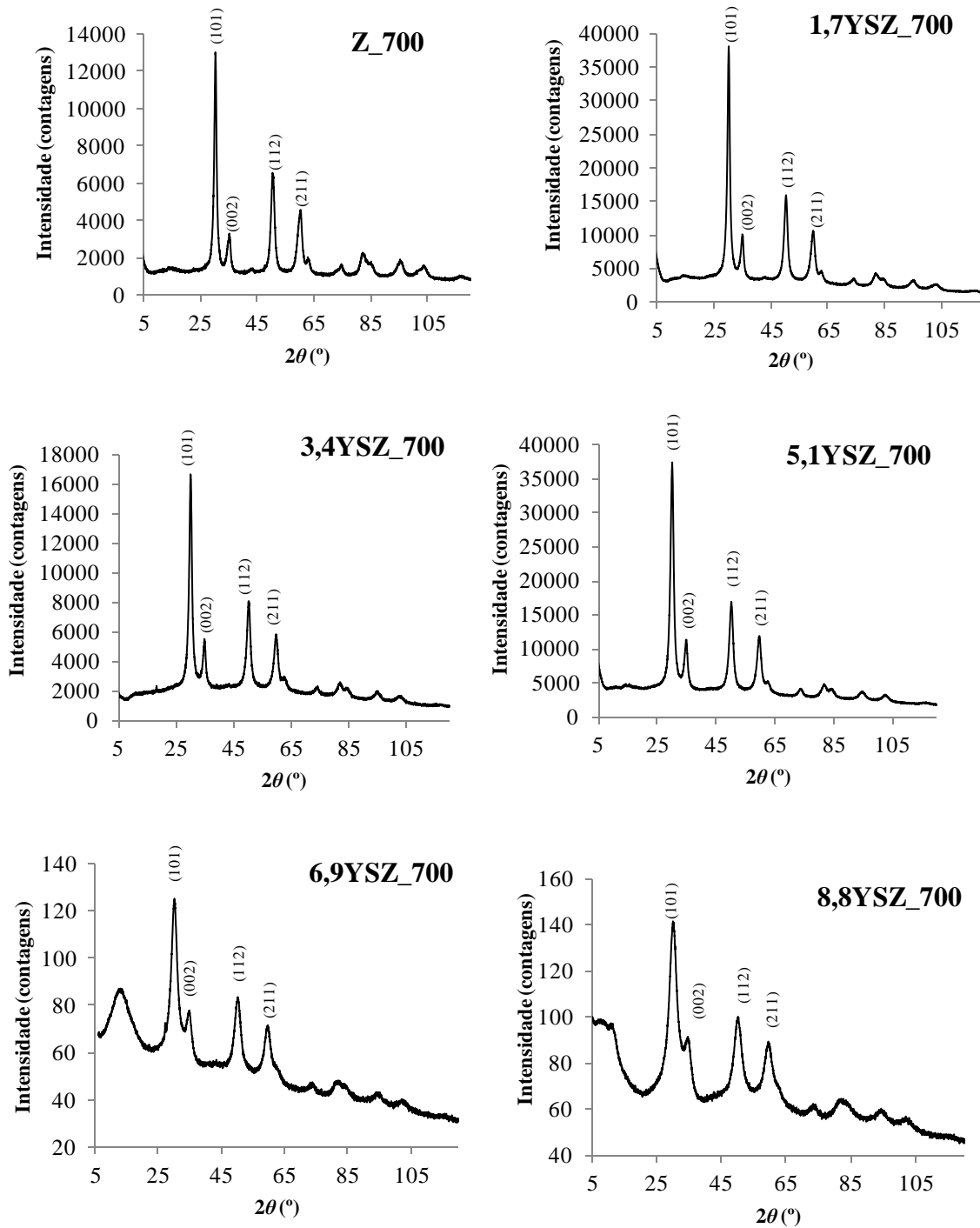


Figura 21 – Difratogramas das nanopartículas de zircónia estabilizadas ou não com ítria e calcinadas a 700°C.

Capítulo 5

Os difratogramas das nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria, calcinadas a 700°C, indicam a presença da fase cristalina tetragonal em todas as amostras, como se pode ver pelos picos estreitos e intensos da Figura 22. A intensidade dos picos correspondente a esta fase varia entre as amostras, sendo as maiores intensidades verificadas para as amostras com menor percentagem de ítria, destacando-se as amostras 1,7YSZ_700 e 5,1YSZ_700. As amostras com 6,9 e 8,8 % mol de ítria são as que têm picos menos intensos e mais largos, apontando para a existência de outras fases residuais nas amostras, nomeadamente a fase amorfa e monoclinica.

Para uma melhor interpretação dos resultados de DRX determinaram-se os parâmetros de rede e o tamanho das cristalites das amostras. Os valores encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia e zircónia estabilizada com ítria calcinadas a 700°C.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Z_700	Tetragonal	3,58(1)	3,58(1)	5,17(1)	10,17(1)
1,7YSZ_700	Tetragonal	3,60(2)	3,60(2)	5,16(1)	9,64(1)
3,4YSZ_700	Tetragonal	3,64(1)	3,64(1)	5,08(1)	7,20(1)
5,1YSZ_700	Tetragonal	3,64(1)	3,64(1)	5,09(1)	7,20(1)
6,9YSZ_700	Tetragonal	3,64(1)	3,64(1)	5,09(1)	5,09(1)
8,8YSZ_700	Tetragonal	3,66(1)	3,66(1)	5,08(1)	3,79(1)

Os parâmetros de rede variam ligeiramente de material para material, verificando-se um pequeno aumento do parâmetro *a* e pequena diminuição do parâmetro *c* com o aumento da quantidade de ítria. Estas variações dos parâmetros podem ser explicadas pelas diferenças de estado de oxidação e dos raios atómicos do zircónio e do ítrio (230 pm e 180 pm, respetivamente [88], [89]), uma vez que o ítrio substitui o zircónio em posições da rede cristalina, criando distorção da mesma [13], [14]. De facto, em nenhum dos difratogramas se identificou a existência de ítria, corroborando a constatação anterior.

Relativamente ao tamanho das cristalites, há uma diminuição com o aumento da quantidade de ítria na amostra, o que está de acordo com os difratogramas obtidos. Parece então, que a ítria inibe o crescimento de grão pela distorção que causa na rede cristalina da zircónia.

Com estes resultados teve-se que seleccionar o material mais adequado para as próximas etapas desta investigação. As amostras Z_700 e 1,7YSZ_700, apesar de terem os

Capítulo 5

picos bastante intensos, foram desconsideradas porque como se sabe os materiais de zircónia estabilizada com pouca quantidade de ítria são mais propícios ao envelhecimento [20] (*vd.* subcapítulo 2.4). As amostras 6,9YSZ_700 e 8,8YSZ_700, pelos resultados apresentados são as que têm menos fase tetragonal e maior quantidade de fase amorfa, sendo assim pouco promissoras. As duas amostras consideradas mais adequadas foram a 3,4YSZ_700 e 5,1YSZ_700, por apresentarem a fase pretendida (tetragonal) e terem cristalites pequenas. A fim de evitar uma possível transformação de fase tetragonal-cúbica em temperaturas de calcinação mais elevadas, desconsiderou-se a amostra 5,1YSZ_700, devido à sua quantidade relativamente elevada de ítria, restando assim apenas a amostra 3,4YSZ_700.

Como se pretende adicionar alumina às nanopartículas e sabendo que a fase pretendida da alumina (α -alumina) só é conseguida a temperaturas a partir de 1200°C, fez-se então a calcinação da amostra escolhida (3,4YSZ_700) a 1200°C. Para se ter um termo de comparação, a amostra Z_700 também foi calcinada a 1200°C.

▪ Amostras com tratamento térmico a 1200°C

As Figuras 22 e 23 mostram os difratogramas das nanopartículas de zircónia zircónia-ítria calcinadas a 1200°C.

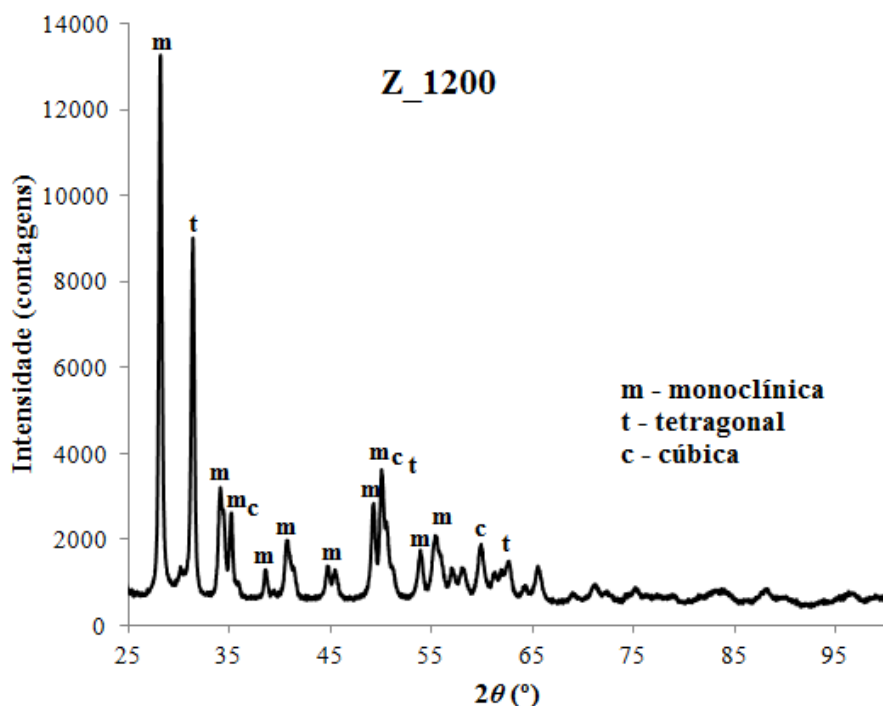


Figura 22 – Difratograma das nanopartículas de zircónia calcinadas a 1200°C.

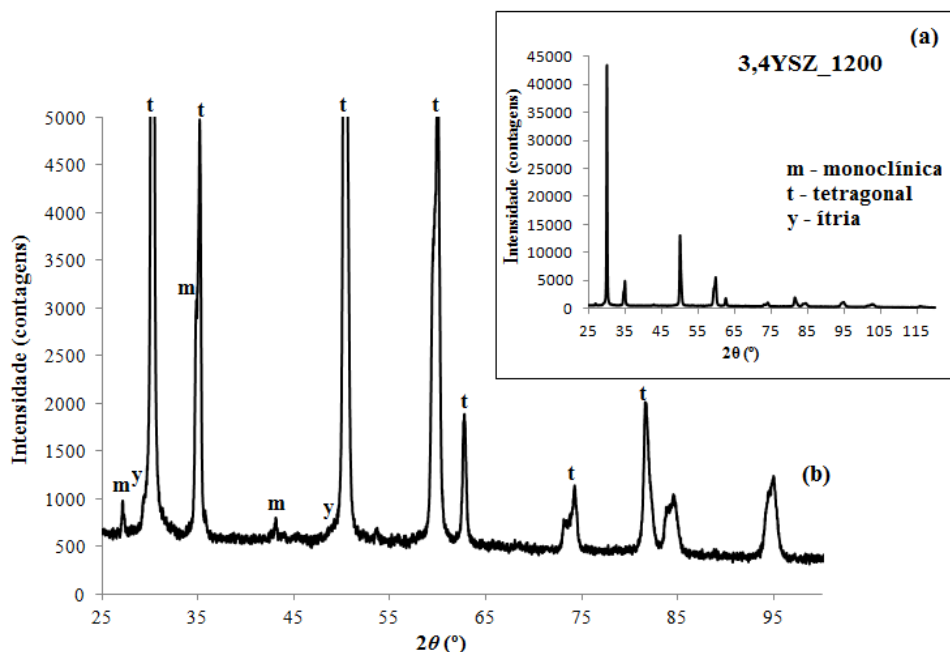


Figura 23 – Difratoograma das nanopartículas zircônia estabilizada com 3,4% mol de ítria e calcinadas a 1200°C: (a) difratoograma completo; (b) uma ampliação.

A 1200°C a zircônia não estabilizada apresenta uma mistura de fases, sendo detetadas no difratoograma da Figura 23 as fases monoclinica, tetragonal e cúbica. A fase predominante é a monoclinica, com maior quantidade de picos e mais intensos. Isto quer dizer que houve uma transformação de fase tetragonal-monoclinica com o aumento da temperatura, pois, a 700°C, a fase encontrada foi a tetragonal. Esta transformação já era esperada, porque como referido no Capítulo 2, ela ocorre em torno dos 1000°C. Uma pequena quantidade de fase cúbica também é observada, como também era esperado porque a esta temperatura a zircônia já apresenta esta fase, de acordo com o seu diagrama de fases (Figura 2).

Na amostra 3,4YSZ_1200 a fase predominante é a tetragonal. A fase monoclinica aparece em pequena quantidade, não há formação da fase cúbica e a fase da ítria aparece em quantidade vestigial, o que mostra que a adição de ítria permitiu a estabilização da zircônia na fase tetragonal, entrando na matriz da zircônia. Este resultado comprova que a escolha deste material foi acertada.

Os parâmetros de rede e o tamanho das cristalites dos dois materiais analisados encontram-se na Tabela 19.

Capítulo 5

Tabela 19 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia e zircónia estabilizada com ítria calcinadas a 1200°C.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Z_1200	Monoclínica	5,27(1)	5,20(1)	5,58(1)	36,00(1)
	Tetragonal	3,47(1)	3,47(1)	4,98(1)	38,60(1)
	Cúbica	5,11(1)	5,11(1)	5,11(1)	17,50(1)
3,4YSZ_1200	Monoclínica	5,17(1)	5,40(1)	5,68(1)	93,00 (2)
	Tetragonal	3,61(1)	3,61(1)	5,16(1)	84,20(1)
	Y ₂ O ₃ (c)	---	---	---	---

Analisando os valores dos parâmetros de rede, nota-se que estes são maiores para a amostra 3,4YSZ_1200, do que para a amostra Z_1200, o que se explica pela inclusão que ítria na matriz da zircónia. Comparativamente à calcinação feita a 700°C, os parâmetros de rede da fase tetragonal diminuiram, excepto o parâmetro *c* da amostra 3,4YSZ_1200, o que pode estar relacionado com a subida da temperatura e o desenvolvimento de outras fases cristalinas que anteriormente não foram detetados. O tamanho das cristalites por sua vez aumenta com adição de ítria para esta temperatura de calcinação.

Comparando o valor do tamanho das cristalites da fase tetragonal destas amostras calcinadas a 1200°C e as calcinadas a 700°C (*vd.* Tabela 18), constatou-se um aumento de 28,43 nm para amostra Z e 77,00 nm para a 3,4YSZ, ou seja, o tamanho das cristalites aumenta com aumento da temperatura de calcinação, o que era expectável. Esse aumento é mais significativo para as amostras 3,4YSZ, porque esta amostra não possui uma mistura de fases.

A seguir serão apresentados os resultados referentes à adição 10 e 20 % em massa de alumina aos materiais de zircónia (Z) e zircónia estabilizada com 3,4 % mol de ítria (3,4YSZ), sem tratamento térmico e calcinadas a 700 e 1200°C.

5.3.2 Nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina

▪ Amostras sem tratamento térmico

Os difratogramas das nanopartículas de zircónia estabilizadas ou não com ítria e reforçadas com alumina encontram-se na Figura 24.

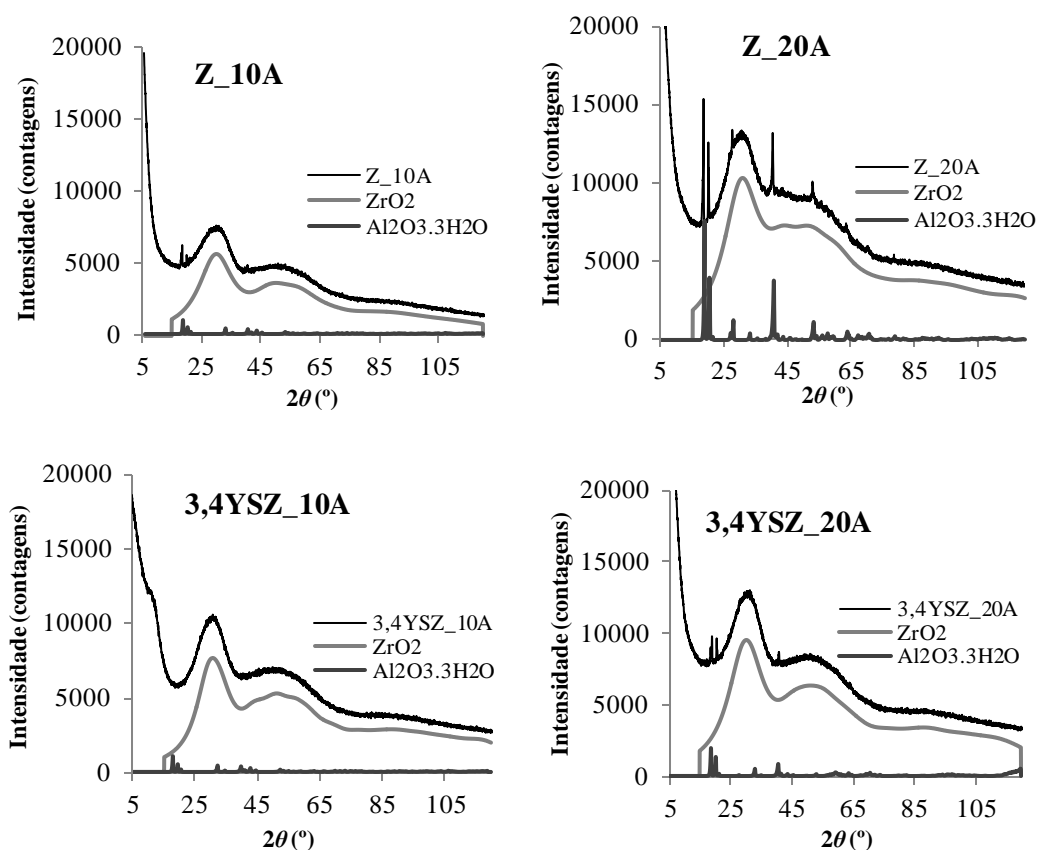


Figura 24 – Difractogramas das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina sem tratamento térmico.

Ambas as amostras deram origem a difratogramas com bossas correspondentes à zircónia amorfa e a alguns picos característicos de alumina hidratada. A intensidade e a quantidade de picos da alumina variam de amostra para amostra. De todas as amostras, a Z_20A é a que apresenta maior quantidade de picos de alumina hidratada, e com maior intensidade. Já para a amostra 3,4YSZ_10A, estes picos são menos visíveis, relativamente às outras amostras. Os picos de alumina hidratada aumentam com o aumento da percentagem de alumina no material, o que está de acordo com as conclusões retiradas dos resultados de DSC-TG.

Os parâmetros de rede e o tamanho das cristalites correspondentes às fases presentes nas diferentes amostras estão listadas na Tabela 20.

Capítulo 5

Tabela 20 - Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina sem tratamento térmico.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Z_10A	ZrO ₂ Amorfa (t)	3,76(1)	3,76(1)	4,80(1)	0,70(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,03(1)	8,66(1)	4,69(1)	90,00(1)
Z_20A	ZrO ₂ Amorfa (t)	3,58(1)	3,58(1)	5,08(1)	0,70(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,05(1)	8,67(1)	4,70(1)	166,7(1)
3,4YSZ_10A	ZrO ₂ Amorfa (t)	3,76(1)	3,76(1)	4,80(1)	0,90(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,03(1)	8,66(1)	4,69(1)	90,00(1)
3,4YSZ_20A	ZrO ₂ Amorfa (t)	3,79(1)	3,79(1)	4,87(1)	0,90(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,05(1)	8,60(1)	4,65(1)	90,00(1)

O parâmetro de rede, *a*, das nanopartículas de zircónia-alumina para a zircónia amorfa sofre uma ligeira subida com o aumento da quantidade de alumina nas amostras, por outro lado o parâmetro *c* diminui. Isto resulta de uma pequena distorção da célula unitária. Os parâmetros de rede da alumina hidratada não sofreram grandes alterações entre amostras. Para as amostras de zircónia-íttria-alumina, constata-se um ligeiro aumento dos parâmetros de rede da zircónia amorfa. O parâmetro *a* da alumina hidratada sofreu um pequeno aumento e os restantes diminuíram com o aumento da concentração de alumina nas amostras.

O tamanho das cristalites na amostra de zircónia-alumina para a zircónia amorfa manteve-se constante e para a alumina hidratada houve um grande aumento da amostra de Z_10A para a Z_20A. Nas amostras de zircónia-íttria-alumina o tamanho das cristalites manteve-se constante com o aumento da quantidade de alumina

Capítulo 5

Amostras com tratamento térmico a 700°C

As amostras com alumina foram calcinadas a 700°C e analisadas por DRX; os difratogramas resultantes encontram-se na Figura 25.

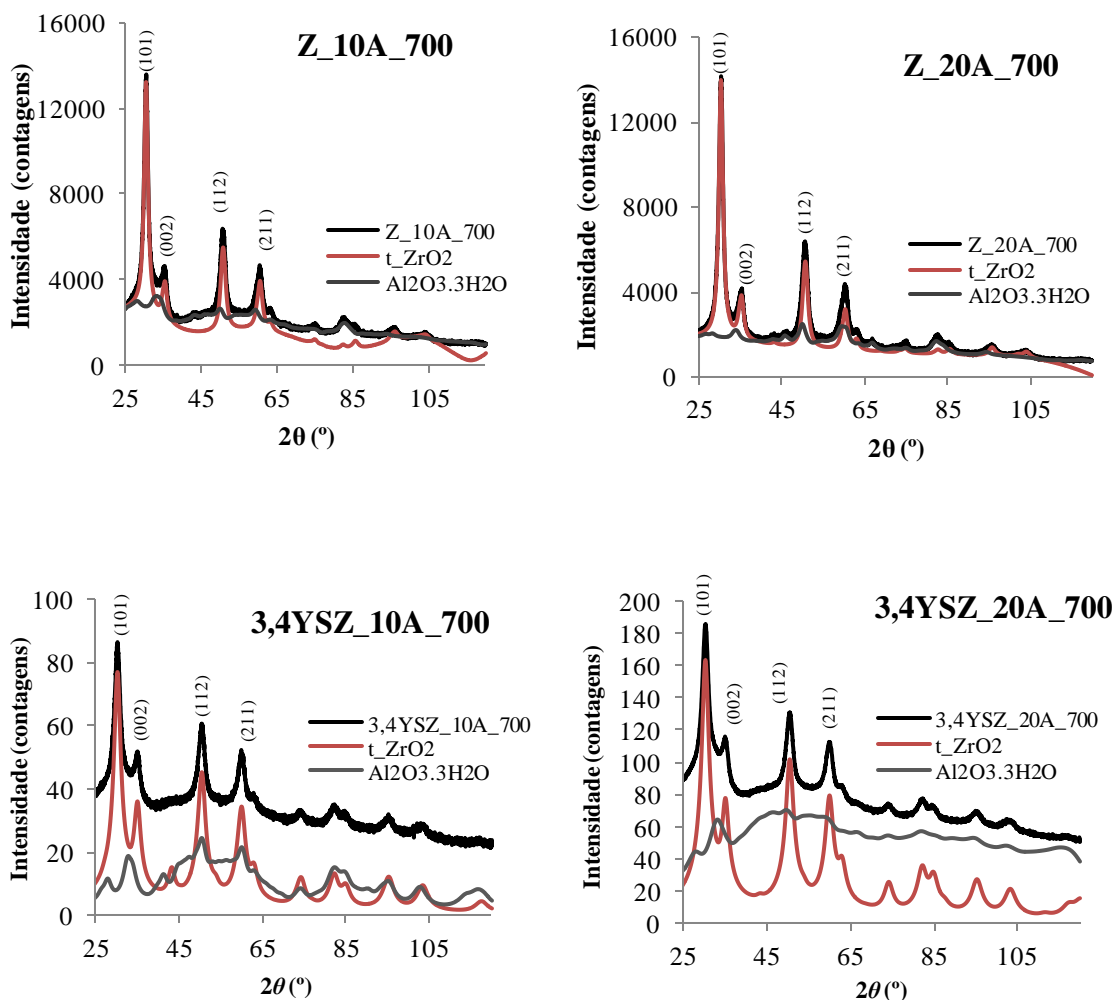


Figura 25 – Difratogramas das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina calcinadas a 700°C.

A 700°C a fase da zircónia dominante é a tetragonal para todas as nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina. É possível notar que existem picos poucos desenvolvidos em todos os difratogramas correspondentes a alumina hidratada. Nos difratogramas das amostras com adição de ítria observam-se picos menos intensos e com bases mais largas, indicando a existência de maior quantidade de fases residuais amorfas nestas amostras. Este resultado traduz-se na obtenção cristalites mais pequenas nestas amostras, como se pode comprovar pelos valores da Tabela 21.

Capítulo 5

Tabela 21 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinadas a 700°C.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Z_10A_700	Tetragonal	3,59(1)	3,59(1)	5,22(1)	7,20(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,22(1)	8,73(1)	4,69(1)	4,20(1)
Z_20A_700	Tetragonal	3,58(1)	3,58(1)	5,16(1)	8,82(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,24(1)	8,74(1)	4,65(1)	5,70(1)
3,4YSZ_10A_700	Tetragonal	3,60(1)	3,60(1)	5,11(1)	6,56(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,28(1)	8,70(1)	4,66(1)	5,20(1)
3,4YSZ_20A_700	Tetragonal	3,60(1)	3,60(1)	5,10(1)	5,69(1)
	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O (m)	5,40(1)	8,70(1)	4,70(1)	2,00(1)

Analisando a Tabela 21, verifica-se que o parâmetro de rede *a* relativo à fase tetragonal apresenta uma variação pouco significativa em todas as amostras apesar de subir ligeiramente com a introdução de ítria; já o parâmetro *c* nas amostras de zircónia-alumina diminui com o aumento da concentração de alumina. Nas amostras zircónia-íttria-alumina também há uma diminuição deste parâmetro, mas esta diminuição é muito pequena. De notar que os parâmetros obtidos são muito próximos dos alcançados sem adição de alumina (Tabela 18). Isto revela que a alumina não se dissolve na zircónia. Para a alumina hidratada é constatável o aumento do parâmetro de rede *a* com o aumento da concentração de alumina, tanto nas amostras sem ítria como nas amostras com adição de ítria. O parâmetro *b* permanece aproximadamente constante para as amostras zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina com o aumento da quantidade de alumina. Já o parâmetro *c* diminui nas amostras sem ítria com o aumento da concentração de alumina e aumenta para as amostras com ítria.

O tamanho das cristalites da fase tetragonal da zircónia aumenta com o aumento da percentagem de alumina nas amostras sem ítria e diminui nas que têm ítria. De uma forma geral, as amostras sem ítria são as que possuem maior tamanho das cristalites, ou seja, a adição de ítria contribui para a diminuição do tamanho das cristalites, como já referido. Já a alumina parece ajudar a cristalização da zircónia, talvez porque pode funcionar como superfície de nucleação. Para a alumina hidratada o tamanho das cristalites varia bastante, não se encontrando um padrão.

Capítulo 5

Amostras com tratamento térmico a 1200°C

A Figura 26 mostra os difratogramas das nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-ítria alumina calcinadas a 1200°C.

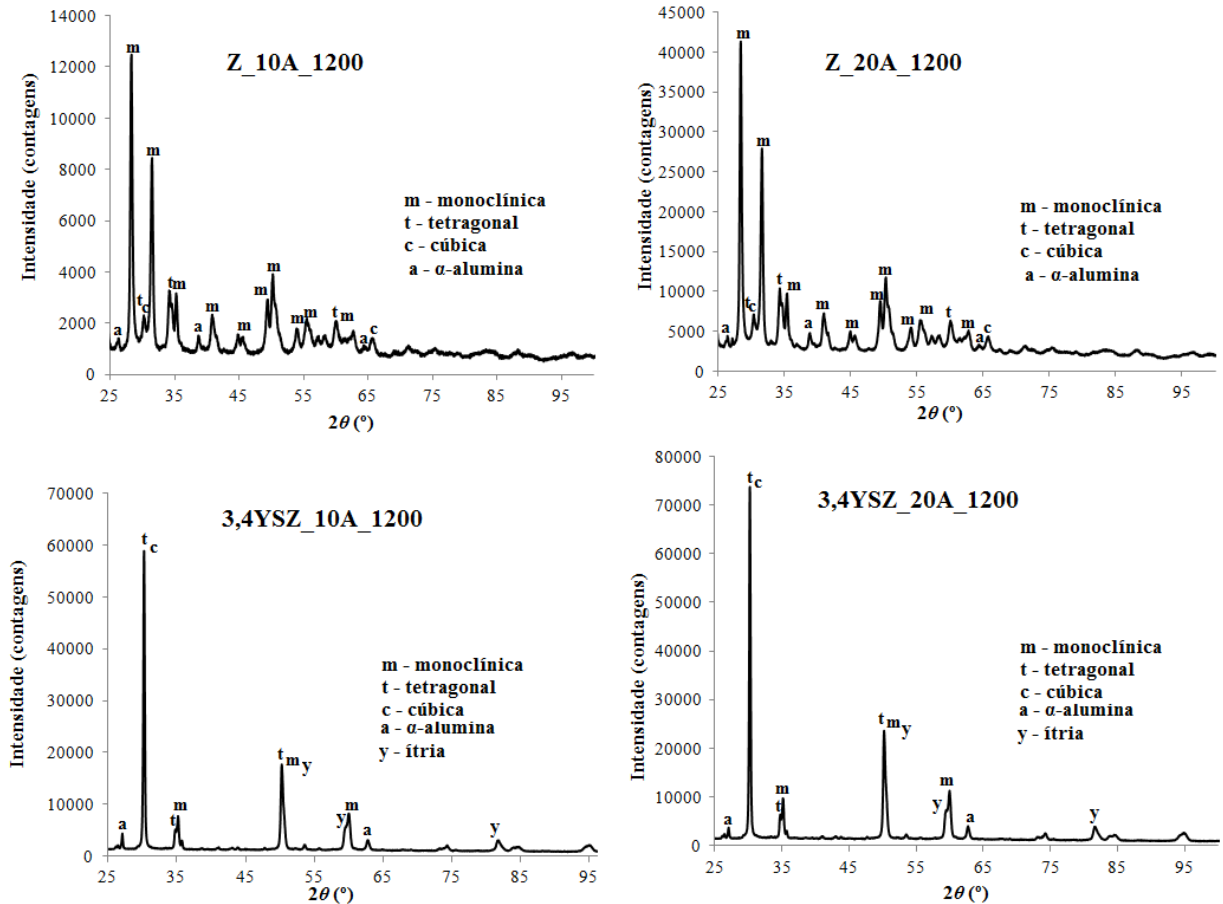


Figura 26 – Difratogramas das nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-ítria-alumina calcinadas a 1200°C.

De acordo com os difratogramas obtidos, as nanopartículas de zircônia-alumina têm uma predominância da fase monoclinica. Acredita-se que isto se deve à transformação de fase tetragonal-monoclinica que se verifica por volta dos 1000°C. As fases tetragonal, cúbica e α-alumina co-existem nestes materiais, mas em baixas percentagens. Nas nanopartículas de zircônia-ítria-alumina, as fases mais evidentes são a tetragonal e cúbica. Na amostra 3,4YSZ_10A_1200 os picos correspondentes à fase tetragonal são mais intensos comparativamente com a amostra de 3,4YSZ_20A_1200. O aumento da temperatura para 1200°C nestas amostras leva a um maior desenvolvimento da fase cúbica, o que não acontece para as amostras sem ítria (Z_10A_1200 e Z_20A_1200). Também nas amostras estabilizadas

Capítulo 5

com ítria observam-se alguns picos equivalentes à fase monoclinica, mas são menos intensos do que nas amostras sem ítria.

Os parâmetros de rede e o tamanho das cristalites relativos a cada fase presente nas amostras encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das nanopartículas de zircônia-alumina e zircônia-ítria-alumina calcinadas a 1200°C.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Z_10A_1200	Monoclinica	5,15(1)	5,18(1)	5,31(1)	33,14(1)
	Tetragonal	3,59(1)	3,59(1)	5,20(2)	10,52(1)
	α-Al₂O₃ (t)	4,60(1)	4,60(1)	13,19(1)	13,66(1)
	Cúbica	---	---	---	---
Z_20A_1200	Monoclinica	5,15(1)	5,19(1)	5,31(1)	35,92(1)
	Tetragonal	3,59(1)	3,59(1)	5,20(1)	11,61(1)
	α-Al₂O₃ (t)	4,59(1)	4,59(1)	13,16(1)	15,20(1)
	Cúbica	---	---	---	---
3,4YSZ_10A_1200	Monoclinica	5,16(1)	5,16(1)	5,33(1)	78,80(1)
	Tetragonal	3,61(1)	3,61(1)	5,18(1)	89,60(1)
	Cúbica	5,12(1)	5,12(1)	5,12(1)	84,45(1)
	α-Al₂O₃ (t)	4,36(1)	4,36(1)	13,49(1)	103,70(1)
	Y₂O₃ (c)	10,53(1)	10,53(1)	10,53(1)	45,40(1)
3,4YSZ_20A_1200	Monoclinica	5,17(1)	5,17(1)	5,33(1)	79,00(1)
	Tetragonal	3,61(1)	3,61(1)	5,17(1)	110,3(1)
	Cúbica	5,13(1)	5,13(1)	5,13(1)	85,59(1)
	α-Al₂O₃ (t)	4,38(1)	4,38(1)	13,48(1)	60,60(1)
	Y₂O₃ (c)	10,54(1)	10,54(1)	10,54(1)	44,30(1)

Os parâmetros de rede da fase tetragonal não apresentam variações significativas com o aumento de alumina entre as diversas amostras. Para a fase α -alumina os parâmetros também variam muito pouco, sendo a maior variação registrada no parâmetro *c* da amostra de zircônia-alumina, em que há uma diminuição do parâmetro com o aumento concentração de alumina. As restantes fases presentes nas amostras também não apresentam variações significativas nos parâmetros de rede, entre as diferentes amostras.

A amostra 3,4YSZ calcinada a 1200°C (Figura 23) apresenta uma quantidade reduzida de ítria separada da matriz da zircônia. Com a adição de alumina a quantidade de ítria separada da matriz aumenta, mas a zircônia apresenta uma fase cúbica que deve incorporar a ítria.

O tamanho das cristalites da fase tetragonal diminui com o aumento da concentração de alumina nas amostras sem ítria e aumenta nas amostras com ítria. Para a α -alumina o

Capítulo 5

tamanho das cristalites aumenta nas amostras sem ítria, com o aumento da concentração de alumina, e nas amostras com ítria verifica-se o oposto.

Relacionando as amostras calcinadas a 700°C e 1200°C, constata-se que o aumento da temperatura de calcinação leva ao aumento da cristalização e conseqüentemente ao aumento do tamanho das cristalites. A adição de ítria para temperaturas de calcinação mais baixas origina cristalites menores, mas para temperaturas elevadas (1200°C) acontece o oposto. Isto pode dever-se a alguma separação de fases entre a zircónia e a ítria a 1200°C, pelo que a rede cristalina da zircónia ficará com menos defeitos e poderá crescer mais acentuadamente. De facto, verifica-se uma aproximação do parâmetro de rede c da zircónia com ítria aos da zircónia sem ítria, o que corrobora esta conclusão.

5.4 Análise elemental

A análise elemental foi utilizada com o objetivo de detetar a presença de alguns contaminantes ou subprodutos provenientes da síntese, como é o caso do carbono que é um elemento indesejado nestas amostras, pelas razões já explicadas no Capítulo 3. Obtém-se com esta técnica a quantidade mássica dos elementos químicos N, C, H e S. Estes resultados são apresentados a seguir, seguindo a mesma ordem de exposição utilizada nas outras técnicas.

5.4.1 Nanopartículas de zircónia e zircónia-ítria

- **Amostras sem tratamento térmico**

Os resultados da análise elemental das nanopartículas de zircónia e zircónia estabilizada com ítria sem tratamento térmico encontram-se na Tabela 23.

Capítulo 5

Tabela 23 - Análise elemental das partículas de zircónia e zircónia-íttria sem tratamento térmico.

Amostra	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
Z	0,009	1,135	2,697	≤ 100 ppm
1,7YSZ	≤ 100 ppm	1,556	2,651	≤ 100 ppm
3,4YSZ	0,008	1,296	2,638	≤ 100 ppm
5,1YSZ	≤ 100 ppm	1,294	2,802	≤ 100 ppm
6,9YSZ	0,130	0,837	2,307	≤ 100 ppm
8,8YSZ	0,135	0,798	2,790	≤ 100 ppm

De acordo com os resultados da análise elemental, a quantidade de azoto varia de amostra para amostra, sendo a maior percentagem cerca de 0,1%, para as amostras 6,9YSZ e 8,8YSZ. Nas restantes amostras a quantidade deste elemento é praticamente nula. O azoto presente nas amostras é proveniente dos grupos nitrato dos precursores utilizados na síntese e da amónia, os quais através da lavagem e secagem não foram totalmente removidos. Isto indicia que o número de lavagens possa não ter sido suficiente, principalmente para o caso das amostras com maior quantidade de ítria (6,9YSZ e 8,8YSZ), logo com maior quantidade de nitratos, o que contribuí para uma maior percentagem de azoto no sistema.

A quantidade de carbono ronda 1% em todas as amostras, sofrendo apenas algumas variações entre amostras. O carbono presente nas amostras não era esperado, pelo facto de nenhum dos compostos utilizados na síntese ter este elemento. Assim sendo, a sua presença deve-se a alguma contaminação introduzida durante o processo de síntese, na secagem (na estufa), na manipulação das nanopartículas após a síntese ou até mesmo durante a realização da análise elemental.

O hidrogénio, relativamente aos outros elementos, é o que aparece em maior quantidade, tendo uma variação de 2 a 3% em todas as amostras. O hidrogénio remanescente nas amostras pode ser resultado de resíduos do solvente (água), amónia e/ou dos grupos hidróxidos resultantes das reações de hidrólise dos precursores que não foram removidos com a secagem.

O enxofre não foi praticamente detetado pela análise elemental, o que já era esperado porque nenhum dos precursores e solventes utilizados no procedimento experimental tinha este elemento.

Capítulo 5

▪ Amostras com tratamento térmico a 700°C

Depois de calcinadas a 700°C as amostras foram submetidas a análise elemental, originando os valores da Tabela 24.

Tabela 24 – Análise elemental das partículas de zircónia e zircónia-ítria calcinadas a 700°C.

Amostra	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
Z	≤ 100 ppm	1,550	0,991	≤ 100 ppm
1,7YSZ	≤ 100 ppm	1,372	0,974	0,014
3,4YSZ	≤ 100 ppm	1,487	0,755	≤ 100 ppm
5,1YSZ	≤ 100 ppm	1,489	0,747	0,011
6,9YSZ	0,129	0,214	0,169	≤ 100 ppm
8,8YSZ	0,125	0,235	0,078	≤ 100 ppm

A calcinação a 700°C contribuiu para a uma pequena diminuição da percentagem de azoto nas amostras. As amostras com maior quantidade de azoto continuaram a ser as que possuem maior quantidade de ítria (6,9YSZ e 8,8YSZ).

A percentagem de carbono sofreu algumas alterações, aumentando em algumas amostras e diminuindo em outras. Por isso mais uma vez se acredita que a contaminação por carbono esteja relacionada com a manipulação das nanopartículas. Tal como para o caso sem tratamento térmico, as amostras 6,9YSZ e 8,8YSZ são aqueles em que a quantidade de carbono detetada é menor. Infere-se daí que possivelmente nestas amostras, o carbono da contaminação é mais insolúvel na fase de zircónia dominante.

A quantidade de hidrogénio diminuiu consideravelmente com a temperatura, em média 1%. Esta diminuição está relacionada com a degradação dos grupos hidróxilo provenientes do solvente e dos precursores.

O valor de enxofre sofre alterações em algumas amostras. Este resultado não era previsto na medida em que nenhum dos compostos utilizados na síntese tinha enxofre e o resultado da análise elemental das amostras não calcinadas também indicaram um valor quase nulo para este elemento. A única explicação possível para este facto é algum tipo de contaminação externa, que pode ser derivada do processo de calcinação (contaminação da mufla) ou ter ocorrido durante a realização da análise elemental.

5.4.2 Nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina

▪ Amostras sem tratamento térmico

Os resultados da análise elemental da nanopartículas com adição de alumina estão listados na Tabela 25.

Tabela 25 – Análise elemental das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina sem tratamento térmico.

Amostra	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
Z_10A	≤ 100 ppm	0,703	2,214	≤ 100 ppm
Z_20A	≤ 100 ppm	0,667	3,266	≤ 100 ppm
3,4YSZ_10A	≤ 100 ppm	0,703	2,964	≤ 100 ppm
3,4YSZ_20A	≤ 100 ppm	0,742	2,193	≤ 100 ppm

Nas amostras com adição de alumina, a quantidade de azoto é praticamente nula, o que mostra que as lavagens foram suficientes para remover este elemento. Tendo sido realizado um maior número de lavagens para estas amostras.

A quantidade de carbono é inferior a 1%. Comparando estes resultados com os das amostras sem adição de alumina, verifica-se uma diminuição da quantidade de carbono. Embora a constituição química das amostras seja diferente, isto não explica o facto de aparecer carbono nestas amostras, uma vez que também para a síntese destas nanopartículas não foi utilizado nenhum composto que tivesse carbono. A hipótese para a explicação deste acontecimento continua a ser uma possível contaminação.

O hidrogénio, tal como nas amostras sem alumina, aparece em quantidade mais elevada (2,1% - 3,2%) do que os outros elementos detetados pela análise elemental, pelas mesmas razões que já foram explicadas anteriormente.

A percentagem de enxofre é praticamente nula, como já era esperado.

Capítulo 5

▪ Amostras com tratamento térmico a 700°C

A análise elemental das amostras de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinadas a 700°C originou os resultados apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Análise elemental das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-íttria-alumina calcinada a 700°C.

Amostra	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
Z_10A	≤ 100 ppm	0,040	0,522	≤ 100 ppm
Z_20A	≤ 100 ppm	0,025	0,350	0,008
3,4YSZ_10A	≤ 100 ppm	0,031	0,391	0,005
3,4YSZ_10A	≤ 100 ppm	0,035	0,446	0,006

A quantidade de azoto permaneceu como nas amostras antes da calcinação, ou seja, quase nula, como espetável. A percentagem de carbono por sua vez sofreu um decréscimo de aproximadamente 0,7% relativamente às amostras não calcinadas, resultante da combinação de uma melhor lavagem com o aumento da temperatura. O hidrogénio presente nas amostras também diminuiu de um fator de 2%, devido à influência da temperatura.

A percentagem de enxofre sofreu um pequeno aumento em algumas amostras, mas ainda assim aparece em quantidades residuais.

As amostras contendo alumina, comparativamente às amostras sem alumina, apresentam de uma forma geral menos contaminantes e o aumento da temperatura teve uma influência muito positiva neste sentido.

5.5 FTIR

5.5.1 Nanopartículas de zircónia e zircónia-íttria

Os espetros de FTIR de algumas das nanopartículas de zircónia com/sem ítria e calcinadas ou não a 700°C encontram-se na Figura 27. Através destes pretende-se avaliar a influência das diferentes concentrações de ítria adicionados à zircónia e também o efeito da temperatura de calcinação nos materiais finais.

Capítulo 5

Para uma melhor análise dos resultados das nanopartículas sintetizadas realizou-se também a análise de FTIR dos precursores da zircônia e ítria, oxinitrato de zircônio hidratado e nitrato de ítria hexahidratado, respetivamente.

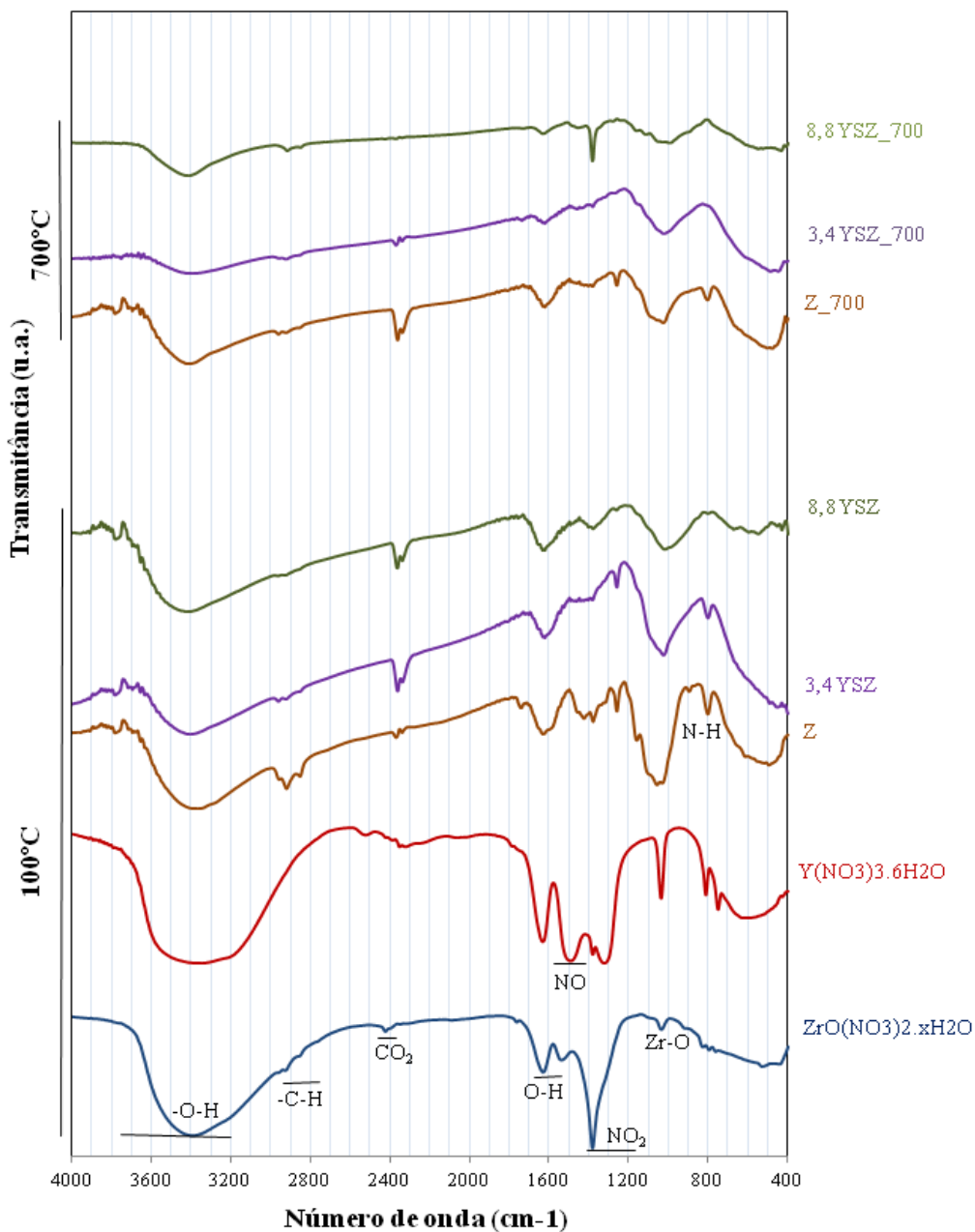


Figura 27 – Espectros de FTIR dos precursores de zircônia e ítria, e das nanopartículas de zircônia com/sem ítria, não calcinadas e calcinadas a 700°C.

Os espectros de uma forma geral assemelham-se, apresentando os mesmos picos, diferindo apenas na intensidade destes. As ligações químicas que deram origem aos picos

Capítulo 5

observados são indicadas na Figura 27 e basearam-se nas bandas características de vibração IR destas ligações reportadas na literatura [90].

Tanto nos espectros dos precursores, como nos das nanopartículas não calcinadas observa-se a presença de uma grande bossa na região dos 3200 a 3600 cm^{-1} equivalente à banda de estiramento do grupo OH, proveniente da hidratação do produto (grupos hidroxilo estruturais) do solvente residual (água) da síntese ou também da humidade adsorvida no KBr utilizado para fazer as pastilhas, uma vez que este composto é muito higroscópico. Nas amostras calcinadas nota-se que há uma diminuição considerável desta banda, devido a contribuição da temperatura na remoção dos grupos hidroxilo estruturais e na evaporação da água residual presente nas amostras. Em torno 1600 cm^{-1} observa-se a presença de uma bossa de intensidade variável em todas as amostras, sendo mais evidente nas amostras não calcinadas. Esta bossa é característica da vibração de deformação da ligação OH resultante das fontes citadas. Com a calcinação esta bossa torna-se menos visível, como esperado.

Entre 1500 e 1600 cm^{-1} aparece uma bossa correspondente à vibração N-O, resultante do grupo nitrato dos precursores [91]. No espectro dos precursores este pico é mais intenso, sendo mais visível no espectro do precursor da ítria, como era de prever, dado que este composto possui um maior número de grupos nitrato comparativamente ao precursor da zircónia.

Nos precursores e nanopartículas aparecem pequenas bossas correspondentes as vibrações CH e CO₂, que pelo facto de nenhuma das amostras analisadas possuir carbono, certamente foram originadas através de alguma contaminação adicional que possa ter ocorrido durante o processo de síntese ou no manuseamento destes materiais.

Na zona dos 1300 cm^{-1} , no precursor da zircónia, observa-se a presença de um pico muito intenso equivalente ao grupo nitro (NO₂), resultante dos nitratos deste precursor. Nas restantes amostras este aparece deslocado e com menor intensidade [91]. Um outro pico que poderá ter sido originado por resíduos da base (amónia) utilizada na síntese aparece em 800 cm^{-1} e corresponde à vibração N-H. Este resultado vai de encontro aos da análise elemental, onde se detetou a presença de alguma quantidade de azoto de hidrogénio nas amostras, principalmente nas não calcinadas.

Na região 1037 cm^{-1} há uma bossa ou pico intenso em todas as amostras excepto no precursor da zircónia, onde este é menos intenso. Segundo Dwivedi [66] este pico em nanopartículas de zircónia corresponde à vibração da fase tetragonal. O espectro do precursor

da ítria também apresenta um pico muito intenso nesta região. Ao analisar o espectro da ítria (Anexo A) [90], constata-se a existência de picos nesta região, embora sejam pouco desenvolvidos. Deste modo, os picos que aparecem nas amostras sintetizadas são resultado da sobreposição dos picos da ítria com os da zircónia tetragonal. Este pico poderá também ser resultante da vibração de deformação da ligação O-H [91] dos grupos hidróxidos da hidratação dos nitratos ou óxidos, apesar de se localizar num número de onda um pouco acima do esperado.

As vibrações correspondentes a Zr-O-Zr e Zr-O-Y, segundo a literatura [92]–[94] encontram-se mais acentuadas entre 400 e 700 cm^{-1} (*vd.* Anexo A), mas nos espectros obtidos, os picos nesta região são muito pouco desenvolvidas, o que está relacionado com o facto de estas ligações serem inorgânicas (com carácter de ionicidade elevado).

5.5.2 Nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina

A seguir (Figura 28) estão representados os resultados obtidos por FTIR para as nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina, não calcinadas e calcinadas a 700°C e 1200°C.

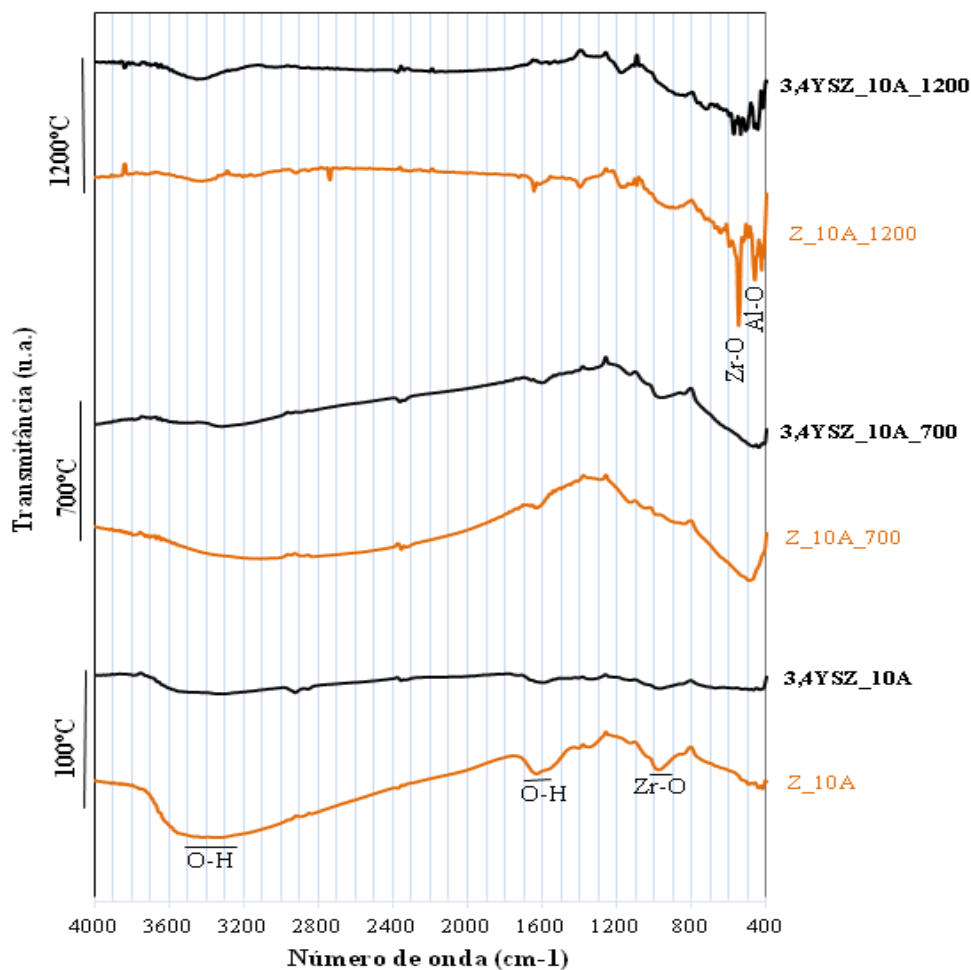


Figura 28 – Espectros de FTIR das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina, não calcinadas, calcinadas a 700°C e 1200°C.

Os espectros de FTIR das amostras não calcinadas apresentam poucos picos, pelo que acredita-se que as fases não estejam totalmente desenvolvidas a baixas temperaturas. Desta forma, a partir destes espectros não se consegue extrair muitas informações. Observa-se nestas, principalmente na amostra Z_10A a presença da bossa correspondente à vibração OH na região dos 3200 a 3400 cm^{-1} . E também, em 1600 cm^{-1} , a vibração OH da água adsorvida. A vibração da zircónia tetragonal, que nas amostras anteriormente analisadas aparecia em $\sim 1037 \text{ cm}^{-1}$, aparece agora por volta dos 1000 cm^{-1} , mas segundo o autor Dwivedi [64], nesta região a fase correspondente ainda é a tetragonal.

Os contaminantes nas amostras diminuíram significativamente, como se pode comprovar pela diminuição ou mesmo ausência dos picos anteriormente visualizados nas amostras sem alumina. Este resultado encontra-se de acordo com os resultados de análise elemental.

Capítulo 5

Nas amostras calcinadas a 700°C os picos correspondentes aos grupos OH já estão bastante esbatidos pela temperatura a que as amostras foram sujeitas. Na região dos 400-600 cm^{-1} verifica-se um pico largo, possivelmente devido ligações Zr-O ou Al-O nesta região, uma vez que se trata de uma zona característica para estas ligações. Contudo, trata-se de um pico largo e não é possível identificar com precisão cada uma das ligações.

Com a subida de temperatura de 700°C para 1200°C, nota-se o desenvolvimento de vários picos entre 400 e 600 cm^{-1} , como já era previsto, dado a constituição destes materiais e pelo facto de serem inorgânicos. O pico em 550 cm^{-1} presente nas duas amostras calcinadas a 1200°C, porém mais intenso na amostra Z_10A_1200 que segundo Bashir [94], corresponde à vibração Zr-O. Outro pico correspondente à vibração Zr-O é também assinalado próximo dos 400 cm^{-1} . Este pico foi identificado por Heshmatpour [93] como sendo o da fase monoclinica da zircónia. Através destes espetros é possível também constatar a presença da fase α -alumina nas amostras calcinadas a 1200°C, sendo o seu pico característico encontrado em $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$, segundo Chandradass *et al.* [71]. Este resultado está de acordo com os da DRX, que indicam a presença desta fase nos materiais calcinados a partir de 1200°C.

5.6 MEV

As nanopartículas sem tratamento térmico e as calcinadas a 700°C e 1200°C foram analisadas através do MEV, com objetivo de avaliar o tamanho e a morfologia das mesmas.

5.6.1 Nanopartículas de zircónia e zircónia-íttria

Na Figura 29 apresentam-se as micrografias MEV de algumas das nanopartículas de zircónia e zircónia estabilizada com ítria sem tratamento térmico e calcinadas a 700°C.

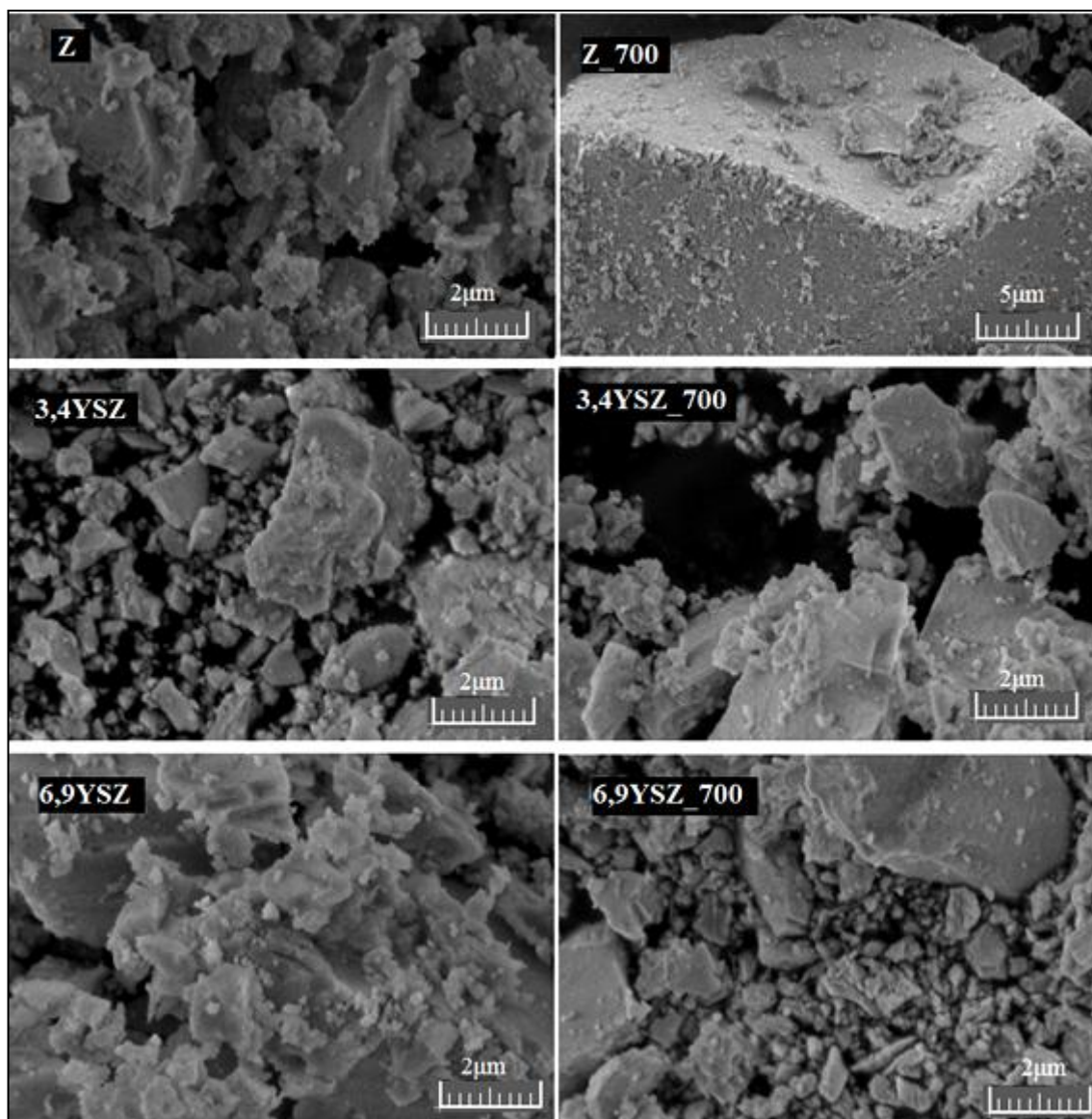


Figura 29 – Micrografias de MEV das nanopartículas de zircónia e zircónia estabilizada com ítria sem tratamento térmico e calcinadas a 700°C.

Na micrografia da zircónia sem adição de ítria observa-se a presença de aglomerados de partículas de dimensões diversas. Na superfície das partículas maiores nota-se a presença de partículas de menores dimensões, e estas dão uma percepção mais próxima do tamanho das partículas, considerando que as partículas maiores foram originadas da agregação de pequenas partículas.

Nas amostras de zircónia estabilizada com ítria verifica-se a existência de partículas de maiores dimensões relativamente às observadas na amostra de zircónia sem ítria. Tal como as amostras de zircónia, estas também contêm partículas grandes, da ordem dos micrómetros, e

Capítulo 5

partículas muito pequenas. Comparativamente à zircónia sem adição de ítria, estas partículas estão menos aglomerados.

Com a calcinação a 700°C, constatam-se alterações na estrutura e tamanho das partículas, como se pode comprovar nas micrografias das amostras calcinadas. As partículas calcinadas são maiores do que as não calcinadas.

Atendendo às micrografias das partículas calcinadas, vê-se que o aumento da concentração de ítria contribui para a diminuição do tamanho das partículas, sendo este resultado concordante com os obtidos por DRX destas amostras.

5.6.2 Nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina

As micrografias das partículas de zircónia reforçadas com alumina e zircónia estabilizadas com ítria e reforçadas com alumina, sem tratamento térmico, encontram-se na Figura 30.

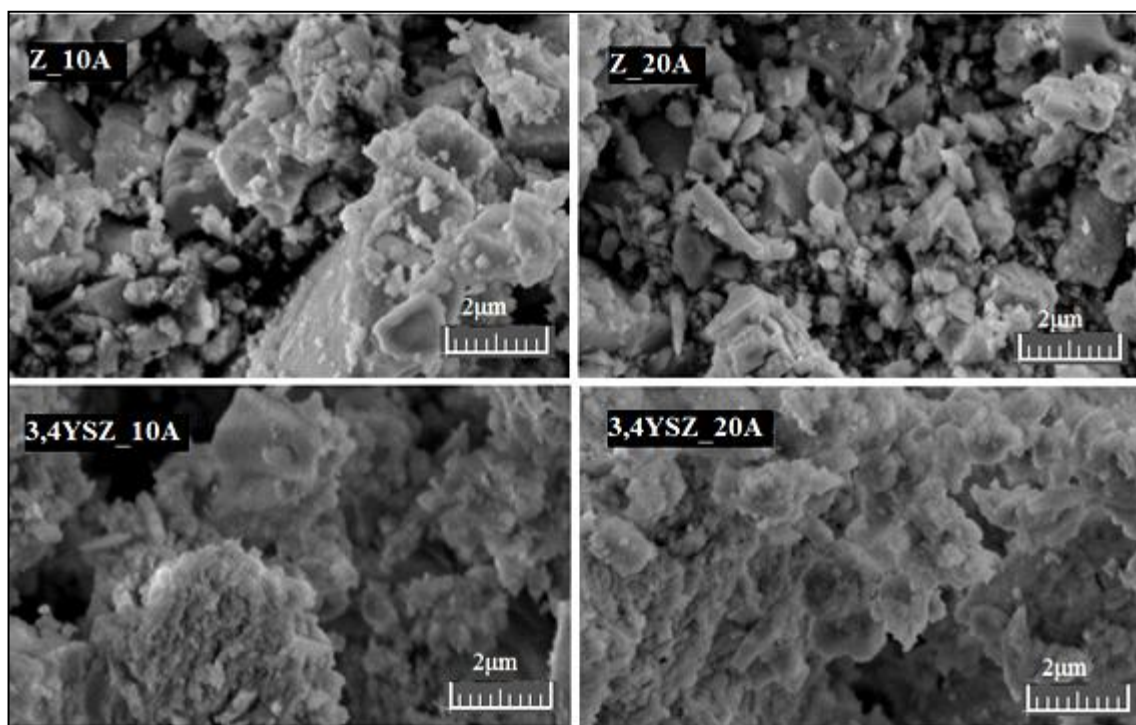


Figura 30 - Micrografias de MEV das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina sem tratamento térmico.

As imagens MEV das amostras zircónia-alumina mostram a formação de alguns aglomerados de partículas, bem como algumas partículas individualizadas. A amostra de

Capítulo 5

zircónia com adição de 10% de alumina tem partículas maiores e mais aglomeradas comparativamente à que tem 20% de alumina.

No caso das nanopartículas de zircónia estabilizadas com ítria e com adição de alumina, as partículas estão agregadas formando um grande aglomerado. Nestas amostras não se visualizam partículas individuais como nas amostras que não tinham ítria na sua constituição.

A análise por MEV destas partículas calcinadas a 700°C e 1200°C originou as micrografias da Figura 31.

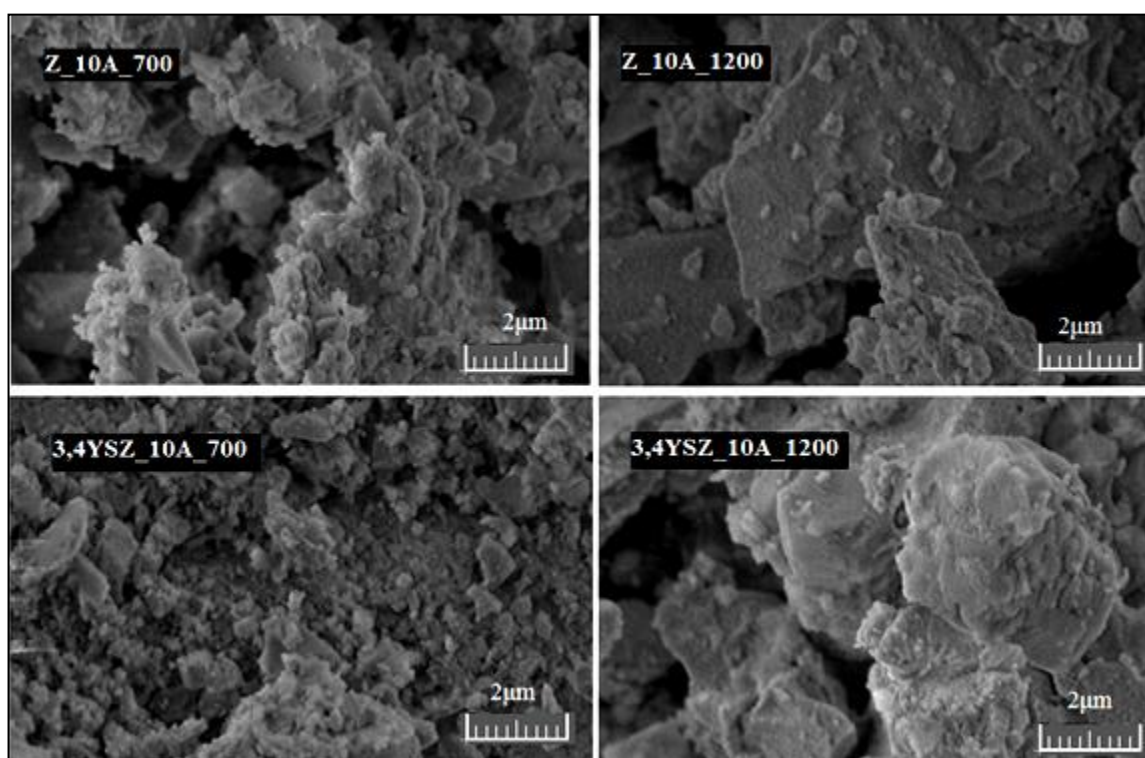


Figura 31 - Micrografias de MEV das nanopartículas de zircónia-alumina e zircónia-ítria-alumina calcinadas a 700 e 1200°C.

As amostras calcinadas a 700°C com e sem ítria encontram-se bastante aglomeradas. Com o aumento da temperatura de 700°C para 1200°C os aglomerados ficaram mais compactados. A diferença de tamanho entre as partículas calcinadas a 700 e 1200°C não é evidente, o que se nota é uma maior aglomeração das mesmas.

De uma forma geral, as nanopartículas calcinadas a diferentes temperaturas encontram-se mais aglomeradas e mais compactadas.

5.7 SDE

A SDE foi realizado com o objetivo de obter informações acerca da constituição química dos materiais sintetizados. De forma a ter um resultado mais abrangente, escolheu-se representar aqui o material que compreende os três compostos de base (zircónia, ítria e alumina) das nanopartículas.

Na Figura 32 encontram-se os mapas de SDE da amostra 3,4YSZ_10A sem tratamento térmico. Nestes mapas constam a identificação do zircónio, do ítrio e do alumínio presentes na amostra.

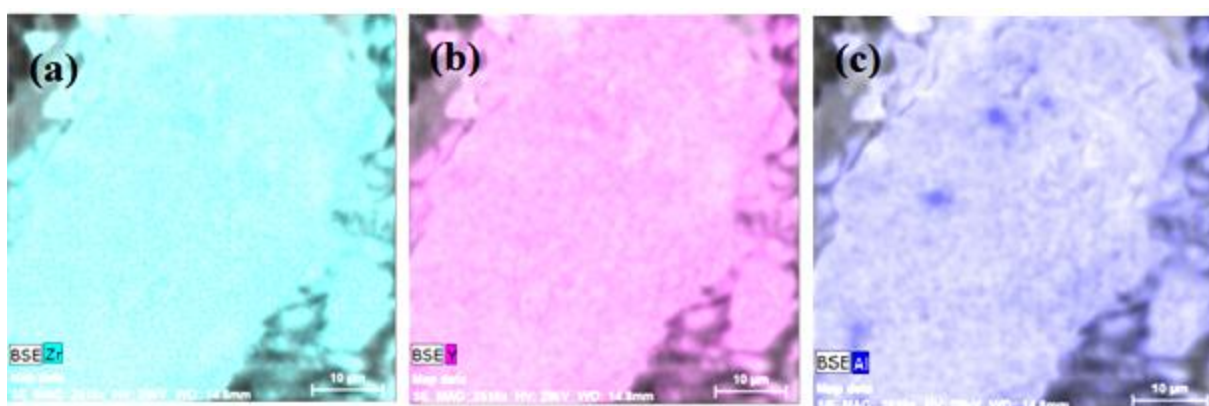


Figura 32 – Mapas de SDE da amostra 3,4YSZ_10A sem tratamento térmico, relativamente aos elementos zircónio (Zr), ítrio (Y) e alumínio (Al).

Pode-se concluir a partir destes mapas que o zircónio e o ítrio apresentam uma distribuição uniforme em toda a amostra. Toda a região ocupada pelo zircónio é também abrangida pelo ítrio. Portanto, houve uma boa incorporação da ítria na matriz da zircónia, como era pretendido para estabilizar a zircónia com ítria. As imagens não mostram nenhum contraste químico entre estes dois elementos, como já era esperado, pelo facto destes terem um número atómico próximo (Figura 32(a) e 32(b)). O alumínio, por sua vez, não apresenta uma distribuição muito uniforme na amostra, sendo visíveis regiões onde aparece em maior quantidade, como se pode comprovar pela existência de pontos azuis-escuros na Figura 32(c). Tal resultado já era previsto, uma vez que a baixa temperatura a solubilidade da alumina na zircónia é baixa (*vd.* diagrama de equilíbrio da Figura 4). Com base nos resultados da DRX, o alumínio que se observa nesta amostra é proveniente da alumina hidratada e o zircónio da zircónia amorfa.

Capítulo 5

Também foi analisada por SDE a mesma amostra (3,4YSZ_10A) calcinada a 1200°C. Os mapas de SDE dos elementos encontram-se na Figura 33. Para além dos mapas dos elementos individuais, é também apresentado na Figura 33(d) um mapa da fusão dos contrastes dos três elementos (Zr, Y e Al).

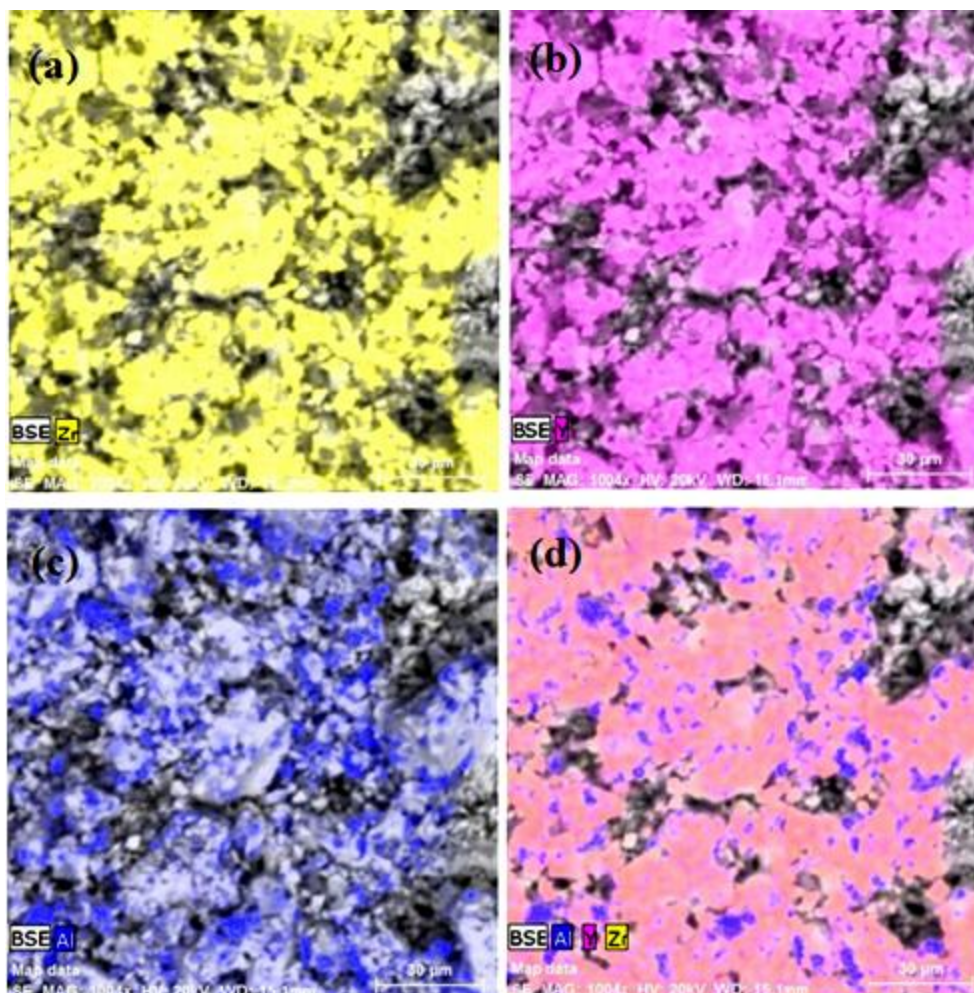


Figura 33 - Mapas de SDE da amostra 3,4YSZ_10A calcinada a 1200°C, relativamente aos elementos zircónio (Zr), ítrio (Y) e alumínio (Al) e a junção dos três elementos.

Igualmente ao observado na amostra sem tratamento térmico, o ítrio e o zircónio têm uma distribuição bastante uniforme ao longo da amostra analisada. Neste caso, contrariamente ao observado na amostra sem tratamento térmico, os pontos correspondentes ao alumínio estão mais visíveis e têm uma distribuição mais uniforme ao longo do material. A quantidade de alumínio que aqui se observa é maior do que na amostra anterior. O alumínio presente nesta amostra provém da α -alumina e o zircónio das várias fases da zircónia (monoclínica, tetragonal e cúbica) que coexistem no material.

5.8 Compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C

5.8.1 Microestrutura dos compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C

Os compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C foram analisados por MEV, de modo a verificar o efeito da subida de temperatura na estrutura destes materiais. As micrografias destas amostras encontram-se na Figura 34.

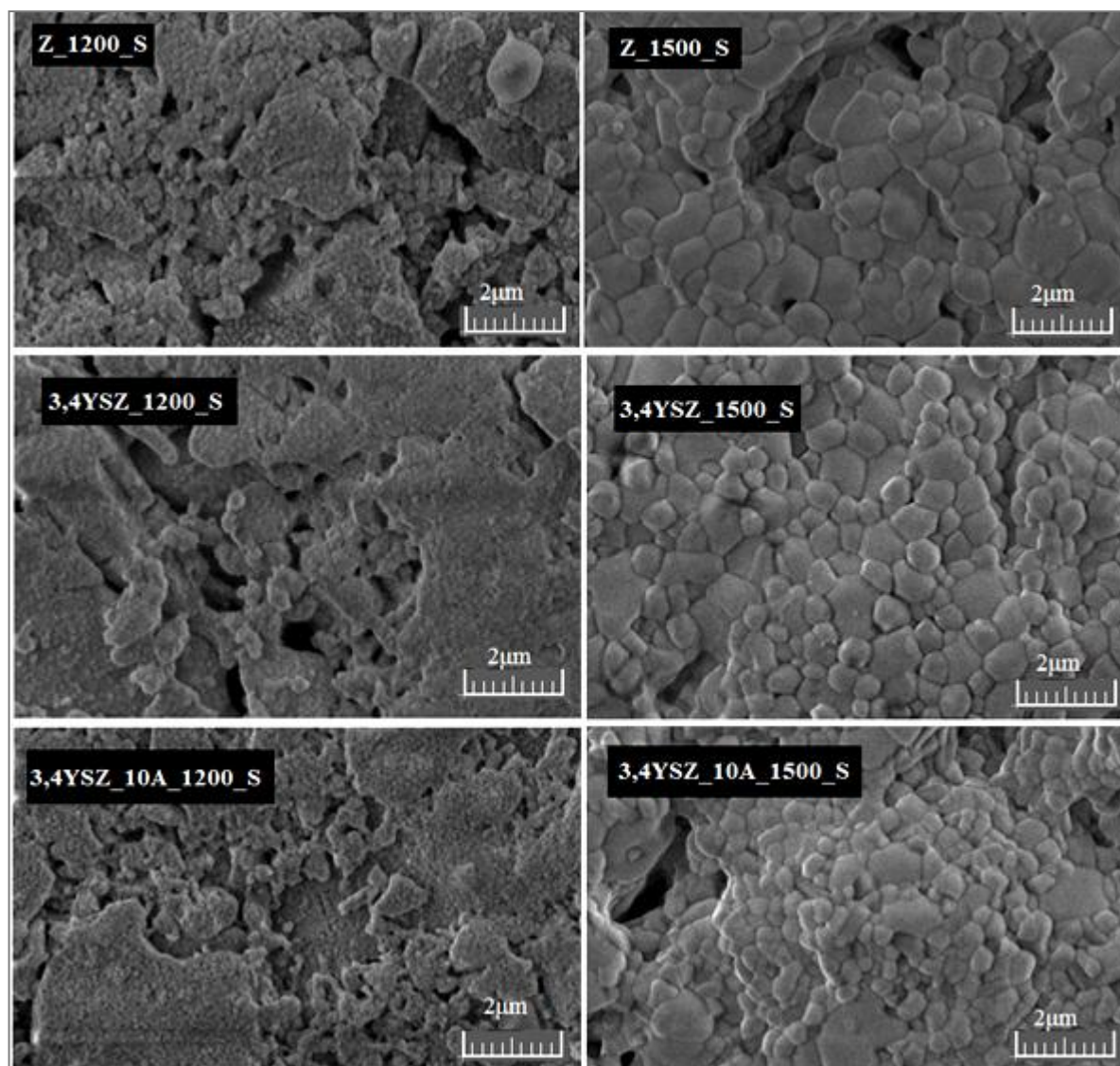


Figura 34 – Micrografias das amostras sinterizadas a 1200°C e 1500°C.

Através das micrografias obtidas, constata-se uma modificação da estrutura dos materiais. A 1200°C os grãos são menores e verifica-se um maior número de falhas/poros nos materiais. O incremento da temperatura de 1200°C para 1500°C levou ao aumento do tamanho dos grãos, como era esperado, e também levou a maior coesão dos grãos como se pretendia.

Capítulo 5

Apesar de os grãos se encontrarem mais coesos, ainda se verifica a existência de algumas falhas nos materiais sinterizados a 1500°C, levando a crer que se poderia ter estendido a sinterização por mais algum tempo. A amostra com maior tamanho de grão é a zircónia não estabilizada e o menor tamanho de grão observa-se na amostra 3,4YSZ_10A_1500_S. Este resultado vai ao encontro da relação descrita por Hall-Petch [87] (*vd.* Equação 7), em que um tamanho de grão menor contribui para uma maior dureza (*vd.* Tabela 28).

5.8.2 Propriedades mecânicas dos compactos sinterizados

O teste de microdureza foi utilizado com o objetivo de investigar o efeito da adição de ítria e alumina à zircónia.

As pastilhas preparadas a partir das nanopartículas de zircónia (Z), 3,4YSZ e 3,4YSZ_10A sinterizadas a 1200°C/6h foram submetidas ao teste de microdureza Vickers. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 27.

Tabela 27 – Microdureza Vickers das amostras Z, 3,4YSZ e 3,4YSZ_10A sinterizadas a 1200°C.

Amostras	Microdureza Vickers (GPa)
Z_1200_S	4,36±0,13
3,4YSZ_1200_S	5,26±0,39
3,4YSZ_10A_1200_S	4,08±0,18

A maior dureza foi conseguida para a amostra 3,4YSZ_1200_S e a menor para a amostra 3,4YSZ_10A_1200_S. Pelo facto de a amostra 3,4YSZ_10A_1200_S conter alumina, e sabendo que a alumina tem maior dureza do que a zircónia, esperava-se que este material tivesse maior dureza, mas tal não se verificou, como se pode comprovar pelos valores da Tabela 27. Os valores alcançados foram baixos relativamente ao que se pretendia, diferindo dos da literatura (Tabela 3) por aproximadamente 10 GPa. Esta discrepância compreende-se tendo em consideração que a dureza de um material pode ser influenciada por diversos factores, como a porosidade do material, temperatura de sinterização, tamanho do grão, composição e estrutura dos cristais [5], sendo praticamente impossível proceder a uma comparação direta válida.

Durante a realização do teste de microdureza foi possível notar que as microestruturas estavam dispersas e a existência de falhas nos materiais analisados foi comprovada pelo MEV

Capítulo 5

(Figura 34); estas falhas podem estar relacionadas com a temperatura de sinterização utilizada, o que pode não ser suficiente para promover a densificação do material e união das partículas. Nos materiais cerâmicos a existência de qualquer descontinuidade, sejam elas poros, falhas ou fissuras, tem uma influência negativa na sua resistência mecânica [95]. Desta forma, um teste de microdureza realizado nestas condições conduzirá a valores incorretos de dureza (inferiores ao valor real).

Com o intuito de aumentar a coesão dos grãos, optou-se por realizar a sinterização dos materiais a uma maior temperatura, 1500°C.

Os compactos das nanopartículas foram re-sinterizados a 1500°C/3h e submetidos novamente ao teste de microdureza. Os resultados encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28 - Microdureza Vickers das amostras Z, 3,4YSZ e 3,4YSZ_10A sinterizadas a 1500°C.

Amostra	Microdureza Vickers (GPa)
Z_1500_S	4,06±0,11
3,4YSZ_1500_S	6,81±0,79
3,4YSZ_10A_1500_S	10,63±1,81

O aumento da temperatura de sinterização para a amostra de zircónia não estabilizada (Z_1500_S) não teve um efeito positivo, uma vez que houve uma ligeira diminuição do valor da microdureza. Já para as amostras de 3,4YSZ_1500_S e 3,4YSZ_10A_1500_S este aumento de temperatura surtiu um efeito positivo no valor da dureza. Principalmente para a amostra 3,4YSZ_10A_1500_S, onde o valor da microdureza aumentou mais de 6 GPa, o que prova que a temperatura de sinterização anteriormente utilizada não era adequada para este material. A razão para esta subida do valor da microdureza da amostra com alumina pode ser explicada pelo facto de o aumento da temperatura contribuir para o aumento da solubilidade da alumina na zircónia, como se pode constatar no diagrama de fases da Figura 4 e pelo facto do aumento da temperatura também contribuir para a agregação das partículas e conseqüente diminuição da porosidade do material.

Apesar das falhas/porosidades ainda observadas nos materiais, conseguiu-se alcançar o objetivo desejado, aumentando a microdureza das nanopartículas de zircónia pela adição da alumina.

5.9 Envelhecimento dos compactos sinterizados a 1200°C e 1500°C

5.9.1 DRX

- **Compactos sinterizados a 1200°C**

Os difratogramas das amostras sinterizadas a 1200°C, antes e após o envelhecimento em saliva artificial, encontram-se representados na Figura 35.

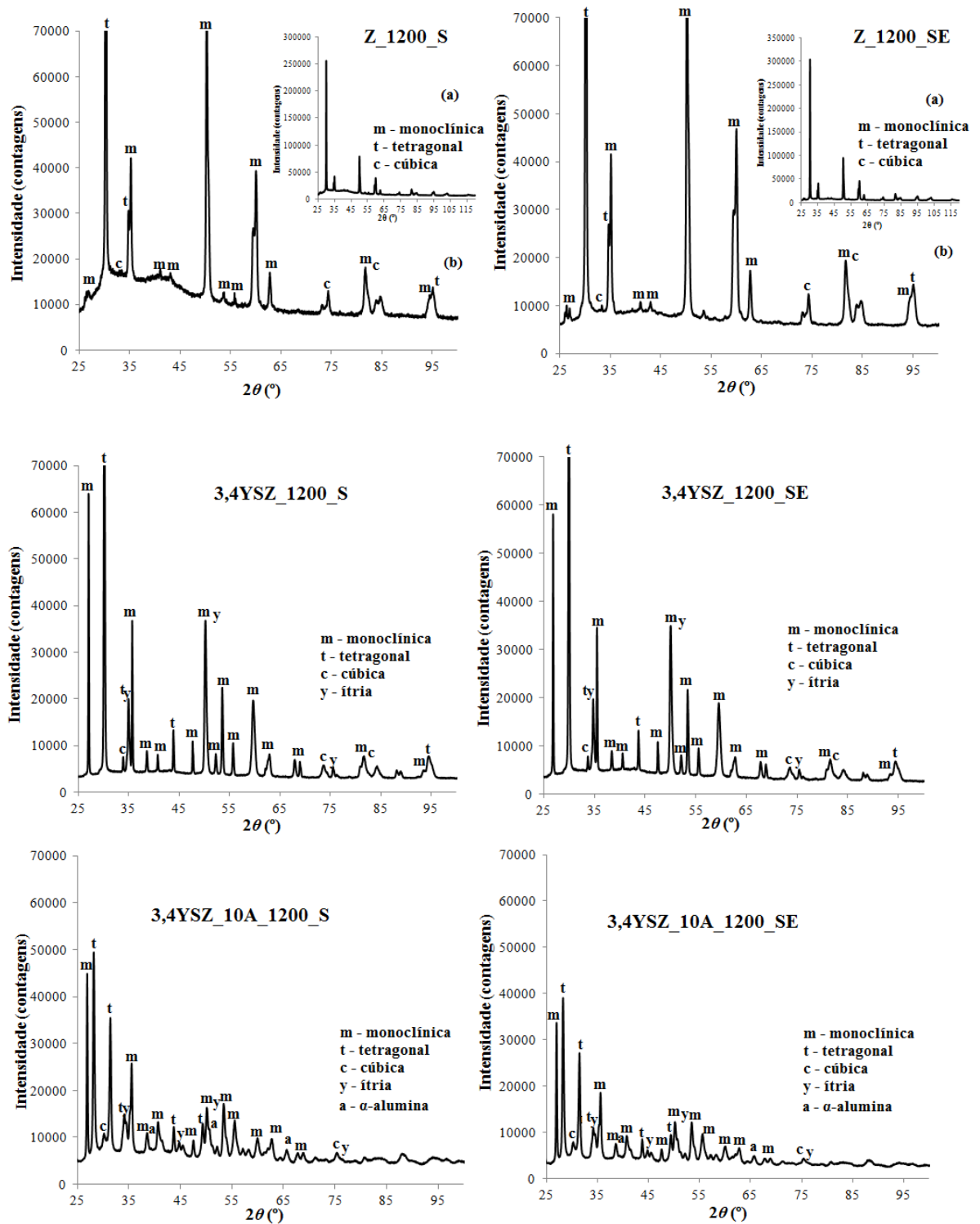


Figura 35 – Difratomogramas (ampliados) das amostras sinterizadas a 1200°C antes e após o envelhecimento em saliva artificial. Nas amostras Z_1200_S e Z_1200_SE, (a) corresponde ao difratograma completo e (b) é uma ampliação.

No difratograma da amostra Z_1200_S constata-se a coexistência das três fases cristalinas da zircônia: monoclinica, tetragonal e cúbica. Os picos correspondentes à fase tetragonal são os mais intensos e estreitos, indicando uma maior cristalinidade. Os picos da

Capítulo 5

fase monoclinica possuem também uma intensidade relativamente elevada e a fase cúbica aparece em quantidade vestigial.

Na amostra não sinterizada Z_1200 (*vd.* Figura 22), as fases monoclinica e cúbica da zircónia eram mais abundantes. Com a sinterização, houve transformação de fase monoclinica-tetragonal (m-t) e cúbica-tetragonal (c-t).

As constatações feitas no difratograma da amostra não envelhecida também se aplicam a amostra envelhecida (Z_1200_E), mas a diminuição do tamanho das cristalites indica uma diminuição da cristalinidade (Tabela 29).

O difratograma da amostra 3,4YSZ_1200_S apresenta uma mistura de fases, entre as quais se destacam as três fases cristalinas da zircónia (monoclinica, tetragonal e cúbica) e também a fase cúbica da ítria. Quando submetida ao envelhecimento o difratograma resultante é semelhante ao da amostra não envelhecida.

A sinterização fez com que na amostra 3,4YSZ_10A_1200_S as fases monoclinica e cúbica aumentassem relativamente à amostra não sinterizada 3,4YSZ_10A_1200 (*vd.* Figura 23 e Figura 35). A fase monoclinica foi a que mais aumentou. A fase α -alumina é visível, mas apresenta picos poucos desenvolvidos e de base larga devido possivelmente à existência de uma fase amorfa. A fase da ítria aparece também, tal como na amostra 3,4YSZ_1200; pela largura e fraca intensidade dos picos, indica pouca cristalinidade e pouco desenvolvimento da fase, constatando-se que a temperatura utilizada na sinterização não foi suficiente.

O difratograma resultante da amostra 3,4YSZ_10A_1200_SE é semelhante ao difratograma da amostra não envelhecida, 3,4YSZ_10A_1200_S.

Os parâmetros de rede e o tamanho das cristalites das amostras analisadas antes e após o envelhecimento encontram-se na Tabela 29.

Capítulo 5

Tabela 29 - Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras sinterizadas a 1200°C, antes e após do envelhecimento.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Z_1200_S	Monoclínica	5,39(1)	5,09(1)	5,55(1)	50,0(1)
	Tetragonal	3,39(1)	3,39(1)	4,97(2)	90,0(1)
	Cúbica	5,18(1)	5,18(1)	5,18(1)	50,3(1)
3,4YSZ_1200_S	Monoclínica	5,39(1)	5,06(1)	5,55(1)	264,2(1)
	Tetragonal	3,37(1)	3,37(1)	4,85(1)	84,5(1)
	Cúbica	4,99(1)	4,99(1)	4,99(1)	50,0 (1)
	Y₂O₃ (c)	10,51(1)	10,51(1)	10,51(1)	73,1(1)
3,4YSZ_10A_1200_S	Monoclínica	5,36(1)	5,11(1)	5,56(1)	42,2(1)
	Tetragonal	3,42(1)	3,42(1)	4,85(1)	339,5(1)
	Cúbica	5,01(1)	5,01(1)	5,01(1)	40,0(1)
	Y₂O₃ (c)	10,60(1)	10,60(1)	10,60(1)	40,0(1)
	α- Al₂O₃ (t)	4,51(1)	4,51(1)	13,35(1)	40,0(1)
Z_1200_SE	Monoclínica	5,34(1)	5,12(1)	5,59(1)	36,3(1)
	Tetragonal	3,34(1)	3,34(1)	4,90(2)	80,6(1)
	Cúbica	4,99(1)	4,99(1)	4,99(1)	27,3(1)
3,4YSZ_1200_SE	Monoclínica	5,17(1)	5,34(1)	5,77(1)	72,9(1)
	Tetragonal	3,26(1)	3,26(1)	4,82(1)	69,2(1)
	Cúbica	5,13(1)	5,13(1)	5,13(1)	60,0(1)
	Y₂O₃(c)	10,28(1)	10,28(1)	10,28(1)	120,0(1)
3,4YSZ_10A_1200_SE	Monoclínica	5,40(1)	5,19(1)	5,48(1)	63,6(1)
	Tetragonal	3,33(1)	3,33(1)	4,87(1)	35,9(1)
	Cúbica	5,11(1)	5,11(1)	5,11(1)	30,0(1)
	Y₂O₃(c)	10,34(1)	10,34(1)	10,34(1)	30,5(1)
	α- Al₂O₃ (t)	4,45(1)	4,45(1)	13,05(1)	20,0(1)

Os valores dos parâmetros de rede sofreram oscilações, variando de amostra para amostra. A variação mais significativa nos parâmetros de rede, devido à adição de ítria à matriz da zircónia (amostra 3,4YSZ_1200_S), foi observada na fase tetragonal da zircónia, onde se observa uma diminuição do parâmetro *c*. O tamanho das cristalites desta fase diminuiu também. Relativamente à amostra 3,4YSZ_1200 (*vd.* Figura 23 e Tabela 19), verifica-se o aparecimento da fase cúbica da zircónia e um aumento da fase da ítria separada da zircónia. Com a sinterização, há uma incorporação da ítria na zircónia, levando ao aparecimento da fase cúbica da zircónia. Contudo, a ítria que não se incorpora nas fases da zircónia fica separada. Para a amostra 3,4YSZ_10A_1200_S, os parâmetros *a* e *b* aumentaram na fase tetragonal e o parâmetro *c* manteve-se constante. Os parâmetros da fase cúbica aumentaram devido à presença da alumina na matriz.

Na amostra Z_1200_S o maior tamanho da cristalite (90 nm) foi encontrada para a fase tetragonal da zircónia. As restantes fases são menos cristalinas. Como a fase cúbica tem picos de fraca intensidade, e alguns deles sobrepostos com picos de outras fases, a confiança no valor determinado das cristalites para a fase cúbica não é elevada.

Capítulo 5

Na amostra 3,4YSZ_1200_S a fase com maior tamanho das cristalites é a monoclinica, ultrapassando os 200 nm. É a fase mais cristalina, sendo os picos observados no difractograma estreitos e longos. A fase tetragonal é a segunda com maior tamanho das cristalites (84,5 nm).

O tamanho das cristalites referente à fase tetragonal da amostra 3,4YSZ_10A_1200_S aumentou significativamente. A adição de alumina contribuiu para o aumento do tamanho dos grãos de zircónia pela coalescência das partículas durante a sinterização [96], como referido anteriormente, a alumina nestas amostras parece funcionar como pontos de nucleação.

Nas amostras envelhecidas a variação entre os valores dos parâmetros de rede é maior, mostrando que a saliva artificial utilizada durante o processo de envelhecimento levou à distorção das redes cristalinas das amostras, fazendo com que em alguns casos os parâmetros aumentassem e em outros diminuíssem. A diminuição em geral do tamanho das cristalites em relação a amostra não envelhecida (Tabela 30) está relacionada com a perda de cristalinidade devido à incorporação da água. No entanto, para a ítria separada da zircónia verifica-se um aumento de cristalinidade, talvez porque a ítria tende a separar-se mais da matriz com o envelhecimento.

Na amostra 3,4YSZ_10A_1200_SE a diminuição das cristalites da fase tetragonal em relação à amostra não envelhecida (3,4YSZ_10A_1200_S) é muito acentuada (cerca de 300 nm).

O envelhecimento levou à diminuição de cristalinidade em todas as amostras (*vd.* Tabela 30), principalmente na amostra 3,4YSZ_10A_1200_SE. O facto de haver falhas/poros nos materiais (*vd.* as micrografias MEV da Figura 37) e a presença de alumina não dissolvida na zircónia, a entrada de saliva no material poderá ter sido facilitada, e a interação saliva-nanopartículas deu origem ao aparecimento de cristalites de menores dimensões.

Capítulo 5

▪ Compactos sinterizados a 1500°C

Os difratogramas das amostras sinterizadas a 1500°C, antes e após o envelhecimento, encontram-se na Figura 36.

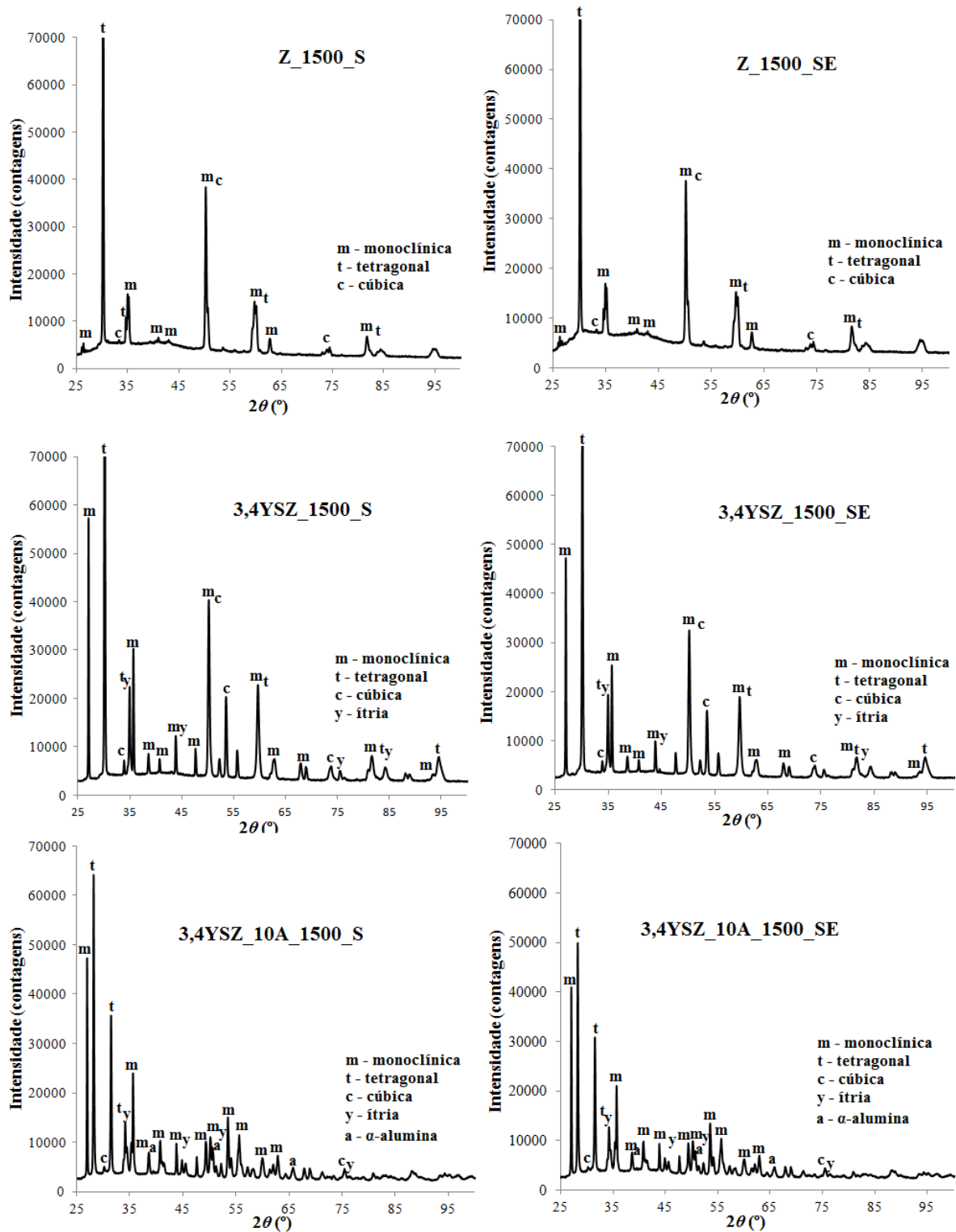


Figura 36 – Difratogramas (ampliados) das amostras sinterizadas a 1500°C antes e após o envelhecimento.

Capítulo 5

O difratograma da amostra Z_1500_S não envelhecida mostra a coexistência das três fases cristalinas da zircónia, monoclinica, tetragonal e cúbica. O pico da fase tetragonal é mais intenso do que as restantes, mas a fase monoclinica também aparece em quantidade notável. Comparando a intensidade dos picos de todas as fases desta amostra com a amostra sinterizada a 1200°C (*vd.* Figura 35) constata-se que a cristalinidade (picos mais estreitos) do material aumentou com a subida da temperatura, como se observa pelo tamanho das cristalites (Tabela 30).

Pelos valores do tamanho das cristalites (Tabela 30), nota-se que houve uma diminuição da cristalinidade da amostra envelhecida, Z_1500_SE.

A amostra 3,4YSZ_1500_S apresenta as fases monoclinica, tetragonal e cúbica da zircónia e a fase cúbica da ítria. O difratograma é constituído por picos intensos e estreitos. O pico mais intenso do difratograma corresponde à fase tetragonal da zircónia. A única diferença notória entre a amostra envelhecida e a não envelhecida é a diminuição da cristalinidade das fases (Tabela 30).

O difratograma da amostra 3,4YSZ_10A_1500_S é caracterizado por inúmeras fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica da zircónia, a fase cúbica da ítria e a fase α -alumina, como era esperado. A intensidade dos picos é variável, sendo o pico mais intenso correspondente à fase tetragonal, seguida pela fase monoclinica. A fase que aparece em menor proporção é a cúbica (picos pouco desenvolvidos). Comparando o difratograma desta amostra com o da sinterizada a 1200°C, nota-se que os picos são mais estreitos, o que significa que a temperatura de sinterização utilizada (1500°C) permitiu o aumento da cristalinidade e desenvolvimento das fases cristalinas, como se esperava.

No caso da amostra envelhecida, 3,4YSZ_10A_1500_SE, tal como na amostra 3,4YSZ_1500_SE, a única diferença notória é a diminuição da cristalinidade das fases presentes na amostra (*vd.* Tabela 30)

Os parâmetros de rede e o tamanho das cristalites das amostras analisadas antes e após ao envelhecimento encontram-se na Tabela 30.

Capítulo 5

Tabela 30 – Parâmetros de rede e tamanho das cristalites das amostras sinterizadas a 1500°C, antes e após o envelhecimento.

Amostras	Fase	Parâmetros de rede			Tamanho da cristalite (nm)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
Z_1500_S	Monoclínica	5,12(1)	5,36(1)	5,83(1)	50,0(1)
	Tetragonal	3,17(1)	3,17(1)	4,87(2)	150,0(1)
	Cúbica	5,12(1)	5,12(1)	5,12(1)	64,3(1)
3,4YSZ_1500_S	Monoclínica	5,16(1)	5,33(1)	5,80(1)	83,5(1)
	Tetragonal	3,25(1)	3,25(1)	4,82(1)	108,3(1)
	Cúbica	5,13(1)	5,13(1)	5,13(1)	80,0(1)
	Y₂O₃ (c)	10,28(1)	10,28(1)	10,28(1)	120(1)
3,4YSZ_10A_1500_S	Monoclínica	5,10(1)	5,31(1)	5,77(1)	64,0(1)
	Tetragonal	3,14(1)	3,14(1)	4,77(1)	150,0(1)
	Cúbica	5,09(1)	5,09(1)	5,09(1)	40,0(1)
	Y₂O₃ (c)	10,12(1)	10,12(1)	10,12(1)	50,0(1)
	α- Al₂O₃ (t)	4,58(1)	4,58(1)	12,84(1)	70,0(1)
Z_1500_SE	Monoclínica	5,01(1)	5,36(1)	5,78(1)	78,0(1)
	Tetragonal	3,22(1)	3,22(1)	5,11(2)	53,0(1)
	Cúbica	5,09(1)	5,09(1)	5,09(1)	70,0(1)
3,4YSZ_1500_SE	Monoclínica	5,00(1)	5,36(1)	5,76(1)	30,0(1)
	Tetragonal	3,22(1)	3,22(1)	5,05(1)	30,0(1)
	Cúbica	5,07(1)	5,07(1)	5,07(1)	100,0(1)
	Y₂O₃ (c)	10,10(1)	10,10(1)	10,10(1)	30,0(1)
3,4YSZ_10A_1500_SE	Monoclínica	5,07(1)	5,37(1)	5,81(1)	50,0(1)
	Tetragonal	3,22(1)	3,22(1)	5,04(1)	109,0(1)
	Cúbica	5,11(1)	5,11(1)	5,11(1)	40,0(1)
	Y₂O₃ (c)	10,10(1)	10,10(1)	10,10(1)	50,0(1)
	α- Al₂O₃ (t)	4,61(1)	4,61(1)	12,80(1)	60,0(1)

Tal como para as amostras sinterizadas a 1200°C, os valores dos parâmetros de rede sofrem oscilações, variando de amostra para amostra. As fases tetragonal da zircónia e cúbica da ítria, depois da sinterização a 1500°C apresentam parâmetros de rede menores que as sinterizadas a 1200°C. Os parâmetros de rede da alumina aumentam. Quando se consolidam partículas nanométricas por aumento da temperatura, há um rearranjo atômico substancial. Em geral, no caso de nanocompósitos há uma redução dos parâmetros da rede cristalina [97]. A explicação para a modificação destes parâmetros não é ainda conclusiva [98]. Uma das explicações possíveis é que o rearranjo cristalino é energeticamente mais favorável para as partículas nanométricas consolidadas. No entanto, em vez de uma contracção da rede cristalina com o aumento da temperatura, é por vezes observada uma expansão da rede acompanhando a expansão térmica [99], como é aqui o caso da fase α-alumina.

O envelhecimento provocou em alguns casos a diminuição dos parâmetros de rede, como na fase tetragonal da amostra 3,4YSZ_1500_SE e na fase cúbica da ítria da amostra 3,4YSZ_1500_SE, e aumento dos parâmetros em outras. Isto, prova que o envelhecimento

Capítulo 5

teve um efeito particular para cada amostra. Indicando que a saliva artificial alterou o volume das células unitárias, nas diferentes fases e nas diferentes amostras.

A sinterização a 1500°C provocou o aumento do tamanho das cristalites em todas as amostras, chegando em alguns casos a ultrapassar os 100 nm. Na amostra de Z_1500_S a fase com maior tamanho da cristalite é a tetragonal (zircónia). Na amostra 3,4YSZ_1500_S a fase tetragonal apresenta também um elevado tamanho das cristalites, mas nota-se que houve uma diminuição, relativamente à amostra anterior, devido a inclusão da ítria pelos motivos já explicados. Nesta amostra a fase com maior tamanho das cristalites (120 nm) é a fase cúbica da ítria.

Com a adição da alumina verifica-se o aumento de tamanho das cristalites da fase tetragonal na amostra 3,4YSZ_10A_1500_S e uma diminuição nas restantes fases comparativamente às amostras anteriores. A seguir à fase tetragonal, a α -alumina é a segunda com maior tamanho das cristalites. Relativamente à amostra sinterizada a 1200°C, nota-se um aumento do tamanho das cristalites da α -alumina com a subida da temperatura.

Em geral, o tamanho das cristalites diminui em todas as amostras com o processo de envelhecimento acelerado, indicando uma diminuição da cristalinidade do material. A amostra que apresentou maior diminuição do tamanho das cristalites da fase tetragonal foi a Z_1500_SE, ou seja, é a que sofreu maior dano pelo envelhecimento, como se pode comprovar pela micrografia obtida por MEV da Figura 38. Este resultado já era esperado uma vez que se trata de uma amostra de zircónia não estabilizada, o que a torna mais susceptível a danos causados pela água e temperatura (*vd.* Subcapítulo 2.4). A entrada de água neste material fez com que alguns grãos se soltassem e uma amorfização parcial ocorresse.

5.9.2 MEV

▪ Nanopartículas sinterizadas a 1200°C

Comparam-se na Figura 37 os compactos sinterizados a 1200°C antes e após o envelhecimento, com base nas micrografias obtidas no MEV.

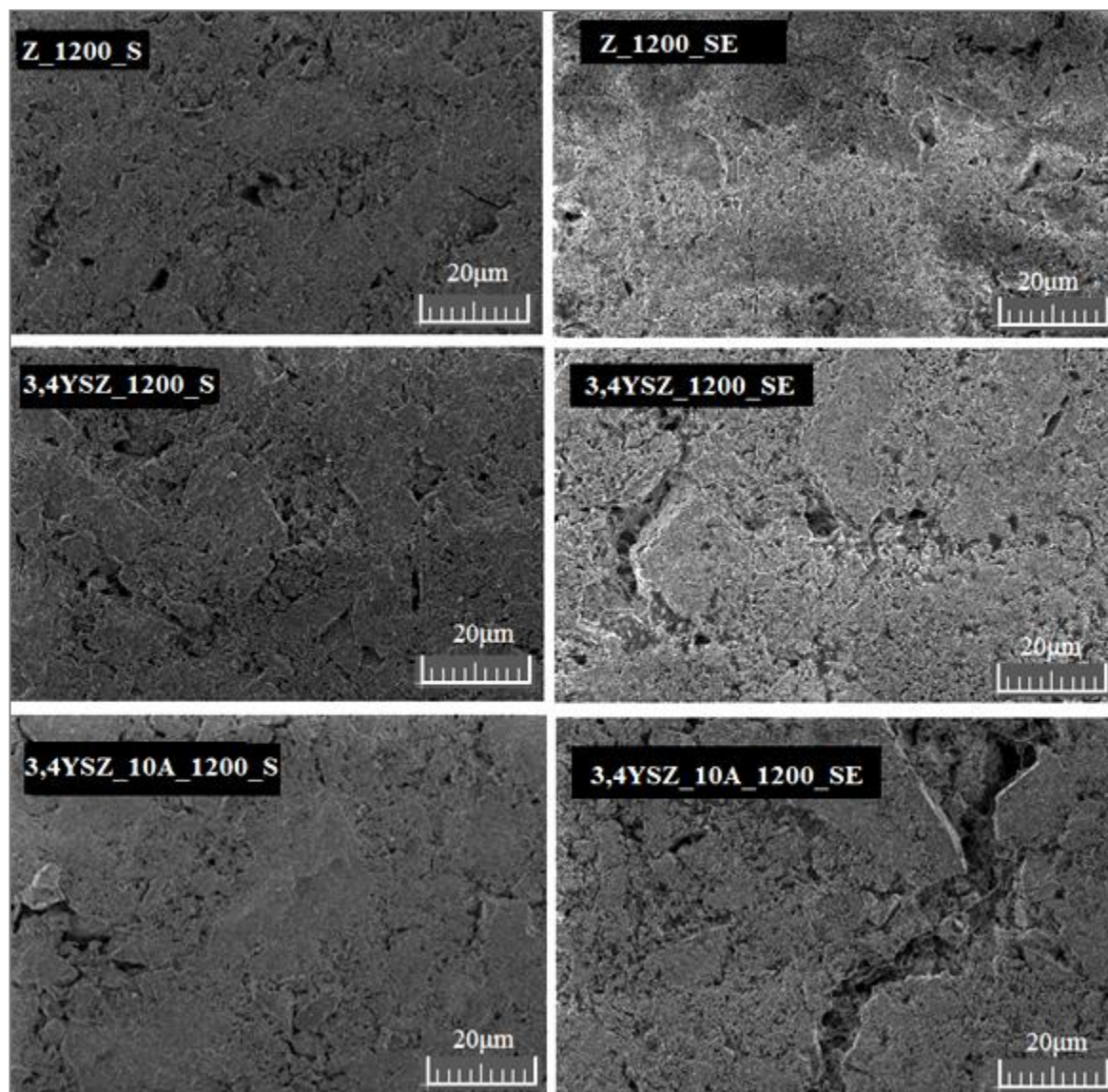


Figura 37 – Micrografias dos compactos sinterizados a 1200°C antes e após o envelhecimento em saliva artificial.

Antes do envelhecimento acelerado, os compactos apresentam uma superfície homogénea em escala maior, não sendo visíveis fissuras grandes (*vd.* Figura 34, micrografias obtidas com uma maior ampliação). Com o processo de envelhecimento as amostras de zircónia e 3,4YSZ_1200_SE, não apresentaram modificações muito relevantes na superfície. Por outro lado, a amostra de 3,4YSZ_10A_1200_SE desenvolveu uma grande fenda com o

Capítulo 5

envelhecimento. Como observado na imagem de SDE (Figura 33) desta amostra e atendendo ao diagrama de fases, as partículas de zircônia e alumina não se encontram bem difundidas o que pode ter facilitado a entrada de saliva artificial no material, levando à transformação de fase t-m e conseqüente formação de fissura.

▪ Compactos sinterizados a 1500°C

Os compactos sinterizados a 1500°C também foram submetidos ao envelhecimento acelerado em saliva artificial. As micrografias obtidas antes e depois do envelhecimento encontram-se na Figura 38.

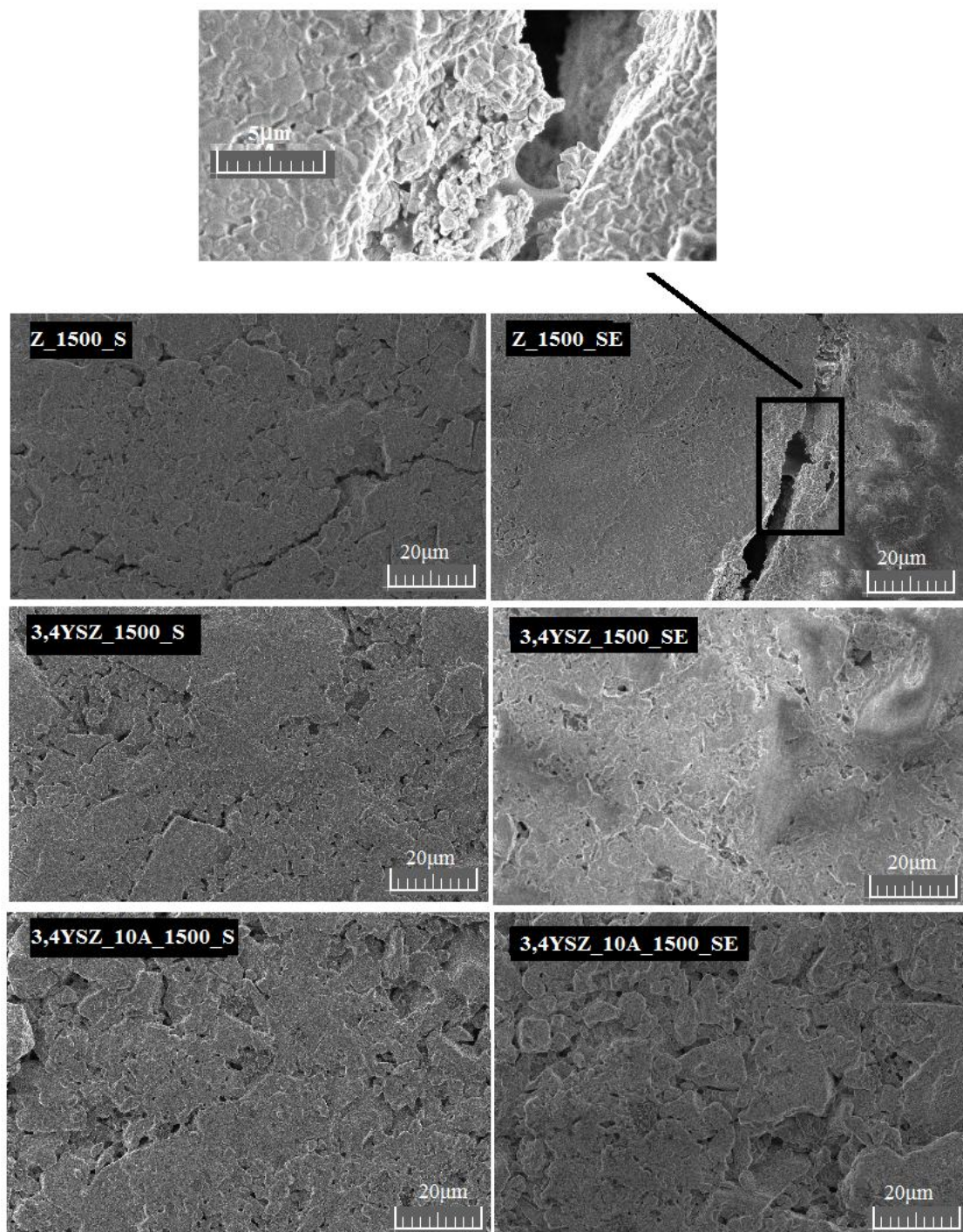


Figura 38 – Micrografias dos compactos sinterizados a 1500°C, antes e depois o envelhecimento em saliva artificial.

A amostra de zircónia não estabilizada sinterizada a 1500°C e não envelhecida, apresenta uma fissura que poderá ter sido formada durante a etapa de sinterização ou durante o arrefecimento, provocada pelo choque térmico ou transformação de fase t-m. Mesmo a olho nú foi possível identificar esta fenda. Quando a amostra foi sujeita ao envelhecimento houve um alargamento da fenda provocada pela entrada da saliva artificial no material e por efeito da temperatura. No Anexo B pode-se observar o inchaço provocado pelo envelhecimento neste material. As restantes amostras, antes do envelhecimento, não apresentavam nenhuma fenda e mesmo após o envelhecimento não se observa uma modificação significativa da superfície das mesmas.

6 Conclusões

Ao longo deste trabalho desenvolveram-se compósitos à base de zircónia, com diferentes concentrações de estabilizante de fase (íttria) e de reforço (alumina). Os compósitos foram submetidos a várias etapas de calcinação/sinterização e a vários métodos de caracterização química e estrutural (DSC-TG, DRX, AE, FTIR, MEV e teste de microdureza Vickers). Cujos resultados da sua caracterização permitiram chegar às seguintes conclusões:

- A cristalização de amostras de zircónia estabilizadas com ítria ocorre para temperaturas próximas a 700°C, para baixas concentrações de ítria, e próxima aos 800°C, para concentrações mais elevadas. Com a adição da alumina, a cristalização ocorre para temperaturas mais elevadas rondando os 820°C.
- A perda de massa é maior nas amostras com adição de alumina, diferindo das sem alumina em aproximadamente 6%, relevando que as primeiras incluem maior quantidade de produtos intermédios.
- A concentração de ítria mais adequada para a estabilização da zircónia na fase tetragonal é 3,4 % mol, tendo como temperatura de calcinação 700°C.
- Para a mesma temperatura de calcinação, quanto maior for a quantidade de ítria na amostra, menor é o tamanho das cristalites.
- No geral, tamanho das cristalites aumenta com o aumento da temperatura.
- Para as amostras calcinadas a 700°C e 1200°C, existe uma distribuição uniforme da ítria na matriz da zircónia (segundo o SDE), mas para os compósitos com alumina, tal não se verifica.
- O desenvolvimento da fase α -alumina ocorre por volta dos 1200°C, sendo mais acentuada em 1500°C.
- A temperatura de 1200°C não é suficiente para sinterizar os compósitos contendo alumina, contribuindo para a diminuição da microdureza do material de base.
- Utilizando a temperatura de sinterização de 1200°C, a amostra com maior microdureza Vickers foi a 3,4YSZ_1200 (5,26 GPa) e para 1500°C foi a amostra 3,4YSZ_10A_1500 (10,63 GPa).
- O aumento de temperatura para 1500°C provocou a sinterização das amostras, acompanhada por um aumento do tamanho dos grãos, a diminuição da porosidade nos materiais, provocada pela maior coesão dos grãos.

A caracterização por DRX e MEV das amostras antes e após o processo de envelhecimento acelerado em saliva artificial permitiu concluir que:

- Após sinterização a 1200°C a amostra mais susceptível ao envelhecimento em saliva artificial foi a 3,4YSZ_10A, mas após sinterização a 1500°C é a amostra de zircónia não estabilizada que sofre maiores danos.
- Pela análise qualitativa dos difratogramas das amostras envelhecidas, torna-se difícil avaliar o efeito de envelhecimento acelerado nos compósitos, permitindo apenas concluir que houve uma diminuição da cristalinidade dos materiais; para uma análise mais rigorosa, torna-se necessário a realização de uma análise quantitativa das fases presentes nos materiais.

7 Perspetivas de trabalho futuro

A investigação científica é uma longa caminhada, que como todas é feita de pequenos passos. Diante do desafio que nos propusemos, das conclusões alcançadas e dificuldades sentidas, deixamos aqui algumas recomendações para o progresso futuro deste trabalho:

- Realizar uma análise quantitativa dos resultados de DRX, para contabilizar as fases presentes nos diferentes materiais.
- Realizar a peneiração dos pós antes da prensagem, de modo a se ter um compacto com uma superfície mais uniforme.
- Realizar o teste de envelhecimento durante mais tempo, de forma a se estimar a duração destes materiais durante um período de tempo mais longo no organismo. Utilizar se possível uma autoclave para este fim.
- Realizar o teste de tenacidade à fratura.
- Realizar o teste de resistência à flexão.
- Testar menores concentrações de alumina para o reforço dos materiais.

Referências bibliográficas

- [1] R. J. Rudy, P. a Levi, F. J. Bonacci, A. S. Weisgold, and D. Engler-Hamm, “Intraosseous anchorage of dental prostheses: an early 20th century contribution”, *Compend. Contin. Educ. Dent.*, vol. 29, no. 3, pp. 220–222, 224, 226–228, 2008.
- [2] M. Hisbergues, S. Vendeville, and P. Vendeville, “Review zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology”, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 88, no. 2, pp. 519–529, 2009.
- [3] P. Sevilla, C. Sandino, M. Arciniegas, J. Martínez-Gomis, M. Peraire, and F. J. Gil, “Evaluating mechanical properties and degradation of YTZP dental implants”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 1, pp. 14–19, 2010.
- [4] A. Zarkov, A. Stanulis, J. Sakaliuniene, S. Butkute, B. Abakeviciene, T. Salkus, S. Tautkus, A. F. Orliukas, S. Tamulevicius, and A. Kareiva, “On the synthesis of yttria-stabilized zirconia: a comparative study”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 76, no. 2, pp. 309–319, 2015.
- [5] S. E. Hoosain, “The Sintering and Optimization of Stabilised Zirconia.” M.S.thesis, Faculty of Engineering and the Built Environment, University of Witwatersrand, Johannesburg, 2010.
- [6] R. F. Loureiro, “Síntese de nanopartículas de zircónia por estratégias SSP (soft solution processing)”, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2014.
- [7] D. J. Duval, S. H. Risbud, and J. F. Shackelford, “Mullite”, in *Ceramic and glass materials, Structure Properties and Processing*, J. F. Shackelford and R. H. Doremus, Eds. New York, NY, USA:Springer, 2008, pp. 27-29
- [8] H. Tsubakino, “Isothermal Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in a Zirconia–Yttria System”, *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 7, pp. 1443–1451, 2005.
- [9] I. Denry and J. R. Kelly, “State of the art of zirconia for dental applications”, *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 299–307, 2008.
- [10] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, “Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 3, pp. 461–487, 2000.
- [11] N. Mamana, A. Díaz-Parralejo, A. L. Ortiz, F. Sánchez-Bajo, and R. Caruso, “Influence of the synthesis process on the features of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ powders obtained by the sol-gel method”, *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 6421–6426, 2014.
- [12] J. Vleugels, Z. X. Yuan, and O. Van Der Biest, “Mechanical properties of Y₂O₃/Al₂O₃-coated Y-TZP ceramics”, vol. 22, pp. 873–881, 2002.
- [13] B. Basu, “Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics”, *Int. Mater. Rev.*, vol. 50, no. 4, pp. 239–256, 2005.
- [14] B. S. Vasile, E. Andronescu, C. Ghitulica, O. R. Vasile, L. Curechiu, R. Scurtu, E. Vasile, R. Trusca, L. Pall, and V. Aldica, “Microstructure and electrical properties of zirconia and composite nanostructured ceramics sintered by different methods”, *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2231–2237, 2013.

Referências

- [15] J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, “Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–32, 2007.
- [16] V. Lughì and V. Sergo, “Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry”, *Dent. Mater.*, vol. 26, no. 8, pp. 807–820, 2010.
- [17] K. Obradović-djuričić, V. Medić, S. Dodić, and D. Gavrilov, “Dilemmas in Zirconia Bonding: A Review”, vol. 141, pp. 395–401, 2013.
- [18] B. D. Flinn, D. A. Degroot, L. A. Mancl, and A. J. Raigrodski, “Accelerated aging characteristics of three yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline dental materials”, *J. Prosthet. Dent.*, vol. 108, no. 4, pp. 223–230, 2012.
- [19] A. A. Madfa, F. A. Al-Sanabani, N. H. Al-Qudami, J. S. Al-Sanabani, and A. G. Amran, “Use of Zirconia in Dentistry: An Overview”, *Open Biomater. J.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, 2014.
- [20] M. R. Kalucrossed D Signerović, J. P. Schreckenbach, and H. L. Graf, “Zirconia coated titanium for implants and their interactions with osteoblast cells”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 44, pp. 254–261, 2014.
- [21] M. Cattani-Lorente, S. S. Scherrer, P. Ammann, M. Jobin, and H. W. A. Wiskott, “Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic”, *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 2, pp. 858–865, 2011.
- [22] F. Zhang, K. Vanmeensel, M. Inokoshi, M. Batuk, J. Hadermann, B. Van Meerbeek, I. Naert, and J. Vleugels, “3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 2453–2463, 2014.
- [23] G. Maccauro, P. Iommetti, L. Raffaelli, and P. Manicone, “Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices”, *Biomater. Appl. Nanomedicine*, pp. 299–308, 2011.
- [24] S. Deville, L. Gremillard, J. Chevalier, and G. Fantozzi, “A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia”, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 72, no. 2, pp. 239–245, 2005.
- [25] A. H. de Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, and R. Torrecillas, “Crack Growth Resistance of Zirconia Toughened Alumina Ceramics for Joint Prostheses”, *Key Eng. Mater.*, vol. 206–213, pp. 1535–1538, 2002.
- [26] J. Chevalier, “What future for zirconia as a biomaterial?”, *Biomaterials*, vol. 27, no. 4, pp. 535–543, 2006.
- [27] K. Částková, H. Hadraba, and J. Cihlár, “Hydrothermal ageing of tetragonal zirconia ceramics”, *Ceram. - Silikaty*, vol. 48, no. 3, pp. 85–92, 2004.
- [28] H. Tsubakino and N. Matsuura, “Time – Temperature – Transformation Curves of Tetragonal-to-Monoclinic”, vol. 106, pp. 2102–2106, 2002.
- [29] J.-H. Pee, T. Akao, S. Ohtsuka, and M. Hayakawa, “The Kinetics of Isothermal

Referências

- Martensitic Transformation of Zirconia Containing a Small Amount of Yttria”, *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 9, pp. 1783–1789, 2003.
- [30] J. Chevalier, B. Cales, and J. M. Drouin, “Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 8, pp. 2150–2154, 1999.
- [31] C. Piconi, G. Maccauro, F. Muratori, and E. Brach Del Prever, “Alumina and zirconia ceramics in joint replacements”, *J. Appl. Biomater. Biomech.*, vol. 1, no. January 2003, pp. 19–32, 2003.
- [32] B. Sathyaseelan, I. Baskaran, and K. Sivakumar, “Phase Transition Behavior of Nanocrystalline Al₂O₃ Powders”, *Soft Nanosci. Lett.*, vol. 03, no. 04, pp. 69–74, 2013.
- [33] D. Trejo-Arroyo, J. Zárate-Medina, J. M. Alvarado-Orozco, M. E. Contreras-García, M. S. Boldrick, and J. Muñoz-Saldaña, “Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-YSZ spherical polycrystalline composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 10, pp. 1907–1916, 2013.
- [34] D. Tang, H. B. Lim, K. J. Lee, S. J. Ha, K. B. Kim, M. W. Cho, K. Park, and W. S. Cho, “Processing Research Mechanical properties and high speed machining characteristics of Al₂O₃-based ceramics for dental implants”, vol. 14, no. 5, pp. 610–615, 2013.
- [35] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, and C. Moreau, “Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina-zirconia composite”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 15, pp. 2903–2913, 2011.
- [36] P. Fabbri, C. Piconi, E. Buresi, G. Magnani, F. Mazzanti, and C. Mingazzini, “Lifetime estimation of a zirconia-alumina composite for biomedical applications”, *Dent. Mater.*, vol. 30, no. 2, pp. 138–142, 2014.
- [37] A. Kirsten, S. Begand, T. Oberbach, R. Telle, and H. Fischer, “Subcritical crack growth behavior of dispersion oxide ceramics”, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 95, no. 1, pp. 202–206, 2010.
- [38] R. J. Kohal, M. Wolkewitz, and C. Mueller, “Alumina-reinforced zirconia implants: Survival rate and fracture strength in a masticatory simulation trial”, *Clin. Oral Implants Res.*, vol. 21, no. 12, pp. 1345–1352, 2010.
- [39] A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, and M. H. Bocanegra-Bernal, “Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al₂O₃ whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 3, pp. 333–340, 2011.
- [40] P. Kohorst, L. Borchers, J. Stempel, M. Stiesch, T. Hassel, F. W. Bach, and C. Hübsch, “Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications”, *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 1213–1220, 2012.
- [41] A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, and M. H. Bocanegra-Bernal, “Al₂O₃(w)-Al₂O₃(n)-ZrO₂ (TZ-3Y)_n multi-scale nanocomposite: An alternative for different dental applications?”, *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 2, pp. 563–570, 2010.
- [42] J. Schneider, S. Begand, R. Kriegel, C. Kaps, W. Glien, and T. Oberbach, “Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.

Referências

- 91, no. 11, pp. 3613–3618, 2008.
- [43] G. Schierano, F. Mussano, M. G. Faga, G. Menicucci, C. Manzella, C. Sabione, T. Genova, M. M. Von Degerfeld, B. Peirone, A. Cassenti, P. Cassoni, and S. Carossa, “An alumina toughened zirconia composite for dental implant application: In vivo animal results,” *Biomed Res. Int.*, pp. 1-9, vol. 2015, 2015.
- [44] T. C. de C. Costa, “Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso,” Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2013.
- [45] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution”, *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.
- [46] T. Nguyen and T. Do, “Size- and Shape-Controlled Synthesis of Monodisperse Metal Oxide and Mixed Oxide Nanocrystals”, *Nanocrystal*, pp. 55–84, 2009.
- [47] L. Durães, “Nanomaterials fabrication by top-down and bottom-up approaches – an overview, Notas da disciplina de Nanotecnologias Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.
- [48] K. Byrappa and T. Adschiri, “Hydrothermal technology for nanotechnology”, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, 2007.
- [49] H. Zhu, D. Yang, Z. Xi, and L. Zhu, “Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia nanocrystallites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 4, pp. 1334–1338, 2007.
- [50] K. Sato, K. Horiguchi, T. Nishikawa, S. Yagishita, K. Kuruma, T. Murakami, and H. Abe, “Hydrothermal Synthesis of Ytria-Stabilized Zirconia Nanocrystals with Controlled Ytria Content”, *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 16, pp. 7976–7984, 2015.
- [51] D. R. R. Lazar, M. C. Bottino, M. Özcan, L. F. Valandro, R. Amaral, V. Ussui, and A. H. A. Bressiani, “Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: A comparative study with three commercial dental ceramics”, *Dent. Mater.*, vol. 24, no. 12, pp. 1676–1685, 2008.
- [52] A. L. C. Peixoto, G. L. J. P. Da Silva, and M. L. C. P. da Silva, “Efeito da temperatura na síntese de óxidos hidratados de nióbio e zircônio e adsorção de íons Ag^+ e Pb^{2+} ”, *Cerâmica*, vol. 52, no. 324, pp. 249–254, 2006.
- [53] Y. Zhou, W. Yuan, Q. Huang, W. Huang, H. Cheng, and H. Liu, “Effect of Y_2O_3 addition on the phase composition and crystal growth behavior of YSZ nanocrystals prepared via coprecipitation process”, *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 10702–10709, 2015.
- [54] J. Ganguli, A.K., Ahmad, T., Vaidya, S., Ahmed, “Microemulsion route to the synthesis of nanoparticles”, *Pure Appl. nanoparticles*, vol. 80, no. 11, pp. 2451–2477, 2008.
- [55] S. N. Khadzhiev, K. M. Kadiev, G. P. Yampolskaya, and M. K. Kadieva, “Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 197–198, pp. 132–145, 2013.
- [56] M. A. Malik, M. Y. Wani, and M. A. Hashim, “Microemulsion method: A novel route

Referências

- to synthesize organic and inorganic nanomaterials. 1st Nano Update”, *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 397–417, 2012.
- [57] S. Vatansever, F. Oksuzomer, S. N. Koc, M. Somer, H. Deligoz, and M. A. Gurkaynak, “Fabrication of yttria stabilized zirconia nanoparticles by the reverse microemulsion method for SOFC applications”, *Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 85–91, 2010.
- [58] A. Gómez, R. Villanueva, D. Vie, S. Murcia-Mascarós, E. Martínez, A. Beltrán, F. Sapina, M. Vicent, and E. Sánchez, “Large scale synthesis of nanostructured zirconia-based compounds from freeze-dried precursors”, *J. Solid State Chem.*, vol. 197, pp. 120–127, 2013.
- [59] L. Durães, “Synthesis of nanostructured materials by sol-gel technology”, *Notas da disciplina de Nanotecnologias, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.*
- [60] G. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, and J. C. Knowles, “Sol-gel Based Materials for Biomedical Applications”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 1–79, 2016.
- [61] M. R. da C. Pereira, “Fotofísica de Porfirinas e Ftalocianinas em Matrizes de TiO₂ preparadas pelo método de Sol-Gel”, pp. 209, 2004.
- [62] A. W. Tuna, W. Wein, B. Altmann B., T. Steinberg T., R. J. Kohal, J. Fischer, “Effect of ultraviolet light photofunctionalization on the bioactivity of etched zirconia implant materials”, vol. 29, pp. 82–96, 2015.
- [63] R. Caruso, O. De Sanctis, A. Macías-García, E. Benavidez, and S. R. Mintzer, “Influence of pH value and solvent utilized in the sol-gel synthesis on properties of derived ZrO₂ powders”, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 152, no. 3, pp. 299–303, 2004.
- [64] R. Dwivedi, A. Maurya, A. Verma, R. Prasad, and K. S. Bartwal, “Microwave assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles”, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 24, pp. 6848–6851, 2011.
- [65] H. Eltejaei, J. Towfighi, H. R. Bozorgzadeh, M. R. Omidkhan, and A. Zamaniyan, “The influence of preparation conditions on ZrO₂ nanoparticles with different PEG–PPG–PEG surfactants by statistical experimental design”, *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 19–20, pp. 2913–2916, 2011.
- [66] M. Rileanu, L. Todan, D. Crian, N. Drgan, M. Crian, C. Stan, C. Andronescu, M. Voicescu, B. S. Vasile, and A. Ianculescu, “Sol-gel zirconia nanopowders with α -cyclodextrin as organic additive”, *J. Alloys Compd.*, vol. 517, pp. 157–163, 2012.
- [67] S. Shukla, S. Seal, R. Vij, and S. Bandyopadhyay, “Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia”, *Nano Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 397–401, 2003.
- [68] C. W. Kuo, Y. H. Lee, K. Z. Fung, and M. C. Wang, “Effect of Y₂O₃ addition on the phase transition and growth of YSZ nanocrystallites prepared by a sol-gel process”, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 4, pp. 304–311, 2005.
- [69] J. Fenech, C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabé, “Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel”, *Ceram. Int.*, vol.

Referências

- 35, no. 8, pp. 3427–3433, 2009.
- [70] F. Heshmatpour, Z. Khodaiy, and R. B. Aghakhanpour, “Synthesis and characterization of pure tetragonal nanocrystalline sulfated 8YSZ powder by sol-gel route”, *Powder Technol.*, vol. 224, pp. 12–18, 2012.
- [71] J. Chandradass and M. Balasubramanian, “Sol-gel processing of alumina-zirconia minispheres”, *Ceram. Int.*, vol. 31, no. 5, pp. 743–748, 2005.
- [72] B. T. Lee, J. K. Han, and F. Saito, “Microstructure of sol-gel synthesized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nano-composites studied by transmission electron microscopy”, *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 2–3, pp. 355–360, 2005.
- [73] H. Akhondi, “The effect of zirconia content on properties of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$ composite nanopowders synthesized by aqueous sol – gel method”, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 4–5, pp. 311–316, 2009.
- [74] S. Ray and Æ. S. Bhattacharyya, “Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite synthesized by sol–gel technique : powder processing and microstructure”, pp. 1847–1855, 2007.
- [75] S. M. Naga, E. M. Abdelbary, M. Awaad, Y. I. El-Shaer, and H. S. Abd-Elwahab, “Effect of the preparation route on the mechanical properties of Yttria-Ceria doped Tetragonal Zirconia/Alumina composites”, *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 2, pp. 1835–1840, 2013.
- [76] A. Sri, S. Amal, and S. Hussain, “Preparation of Artificial Saliva Formulation.”, *Pharmaceutical technology*, vol.9, pp. 6-12, 2015.
- [77] C. L. Ojaimi, “Compósito nanoestruturado de alumina-zircônia para prótese odontológica”, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Brasil, 2014.
- [78] L. Durães, “Análise Elemental.”, Notas das aulas de Instrumentação e Técnicas de Análise, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.
- [79] L. Durães, “Espectrometria no Infravermelho Médio (IR/FTIR): Modos de Absorção e de Reflectância Total Atenuada (ATR).”, Notas das aulas de Instrumentação e Técnicas de Análise, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.
- [80] T. Nicolet and C. All, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry,” *A Thermo Electron Bussines*, pp. 1–8, 2001.
- [81] P. N. Simões, “Análise Térmica por (M)DSC e (M)TGA”, Nota das aulas de Caracterização Avançada de Materiais, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.
- [82] L. Durães, “Difração de Raios-X.”, Notas das aulas de Caracterização Avançada de Materiais, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.
- [83] A. P. F. Piedade, “Introduction to Crystallography and X-Ray Diffraction Theory”, Nota das aulas de Técnicas Avançadas de Caracaterização de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.

Referências

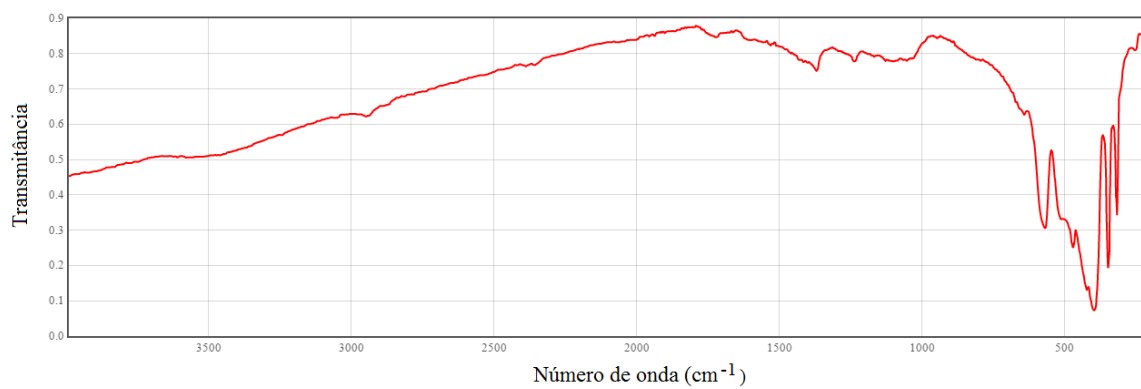
- [84] A. P. F. Piedade, “Microscopia Eletrónica de Varrimento-MEV Scanning Electron Microscopy-SEM Princípios teóricos elementares”, Nota das aulas de Técnicas Avançadas de Caracterização de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.
- [85] L. Durães, “Evaluation of Mechanical Properties of Cements”, Notas das aulas de Caracterização Avançada de Materiais, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.
- [86] “Hardness test.” [Online]. Available: <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/>. [Accessed: 28-Aug-2016].
- [87] C. Suryanarayana, “Mechanical Alloying and Milling,” *Marcel Dekker*, New York, NY, 2004.
- [88] “Zirconium: radii of atoms and ions.” [Online]. Available: https://www.webelements.com/zirconium/atom_sizes.html. [Accessed: 28-Aug-2016].
- [89] “Yttrium: radii of atoms and ions.” [Online]. Available: https://www.webelements.com/yttrium/atom_sizes.html. [Accessed: 28-Aug-2016].
- [90] “Yttrium oxide.” [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C1314369&Mask=80>. [Accessed: 28-Aug-2016].
- [91] H. G. Bcker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, I. Faust, M. Fiescher, F. Gentz, K. Gewald, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwertlick, E. Seiler, and G. Zepf, *Organikum - Química Orgânica Experimental*, 2^a ed. Lisboa, 1997.
- [92] L. Todan, M. Voicescu, D. Cri, M. Maganu, D. M. Vuluga, A. Ianculescu, and D. C. Culi, “Sol-gel zirconia-based nanopowders with potential applications for sensors”, vol. 41, pp. 4381–4390, 2015.
- [93] F. Heshmatpour and R. B. Aghakhanpour, “Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol – gel method with glucose and fructose as organic additives”, *Powder Technol.*, vol. 205, no. 1–3, pp. 193–200, 2011.
- [94] M. Bashir, S. Riaz, Z. N. Kayani, and S. Naseem, “Effects of the organic additives on dental zirconia ceramics: structural and mechanical properties”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, pp. 290–298, 2015.
- [95] M. Rodrigues, “Desenvolvimento e avaliação tribológica de compósitos do do sistema Al₂O₃/ZrO₂ para aplicações dentárias”, Tese de Mestrado, Instituto Politécnico de Setúbal, Escola Superior de Saúde, 2015.
- [96] Z. Wu, N. Li, C. Jian, W. Zhao, and J. Yan, “Low temperature degradation of Al₂O₃ - doped 3Y-TZP sintered at various temperatures”, *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 7199–7204, 2013.
- [97] W. Wunderlich, Y. Ishida, and R. Maurer, “HREM-studies of the microstructure of nanocrystalline palladium”, *Scr. Metall. Mater.*, vol. 24, no. 2, pp. 403–408, 1990.
- [98] J. W. Cahn, “Surface stress and the chemical equilibrium of small crystals—I. the case of the isotropic surface”, *Acta Metall.*, vol. 28, no. 10, pp. 1333–1338, 1980.

Referências

- [99] J. A. Eastman, M. R. Fitzsimmons, and L. J. Thompson, “The thermal properties of nanocrystalline Pd from 16 to 300 K”, *Philos. Mag. B*, vol. 66, no. 5, pp. 667–696, 1992.

Anexos

Anexo A – Espectro FTIR da ítria



Anexo B – Micrografia MEV da amostra Z_1500_E

