

## DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS A BASE DE ZIRCÔNIA-TITÂNIA PARA APLICAÇÕES ENQUANTO BIOMATERIAL: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

E. M. Amorim<sup>a</sup> (1); D. Lazar R. R (2); V. Ussui (2); J. Marchi<sup>b</sup> (1)  
(1) Universidade Federal do ABC (UFABC/CCNH); (2) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CCTM)  
<sup>a</sup>[eric.amorim@ufabc.edu.br](mailto:eric.amorim@ufabc.edu.br), <sup>b</sup>[juliana.marchi@ufabc.edu.br](mailto:juliana.marchi@ufabc.edu.br)

### RESUMO

*Materiais cerâmicos como a zircônia tetragonal policristalina (Y-TZP) e a titânia (TiO<sub>2</sub>) são alvos de estudos no meio científico e industrial por serem completos quanto às propriedades mecânicas e biológicas. Neste trabalho foram produzidas amostras de Y-TZP contendo até 30 mol% de TiO<sub>2</sub> utilizando a técnica da co-precipitação em meio amoniacal. Os pós cerâmicos foram caracterizados em função da morfologia e fases cristalinas e posteriormente calcinados, conformados e sinterizados. As cerâmicas sinterizadas foram caracterizadas por densidade, rugosidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, refletância difusa no infravermelho. As amostras apresentaram alta densidade após a sinterização, com exceção da amostra com 20 mol% de TiO<sub>2</sub>, devido aos poros interligados. Verificou-se que o incremento da titânia favoreceu a fase Y-TZP. As cerâmicas aparentam ter físico-química adequada para o uso enquanto biomateriais para substituição óssea.*

Palavras-chave: cerâmica, zircônia–titânia e co-precipitação.

### INTRODUÇÃO

A necessidade dos homens fez com que a ciência dos materiais se desenvolvesse continuamente de maneira que hoje alguns dos cenários promissores estão no âmbito da biotecnologia e nanociência, ramos alvo de indústrias e órgãos de pesquisa para obtenção de novas tecnologias e métodos de fabricação <sup>(1)</sup>. No Brasil a competitividade tange principalmente pesquisas, as quais devem ser úteis, por exemplo, na redução de custos; haja vista os R\$ 30 milhões que o Sistema Único de Saúde (SUS) gastou no ano de 2004 somente para a compra de próteses <sup>(1)</sup>, essa esperada redução deve vir acompanhada de novas tecnologias.

Para satisfazer este anseio, alguns dos materiais mais estudados são cerâmicas como o óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Unidos, este composto cerâmico apresenta perspectivas de aplicação como biomaterial. O sistema formado

por estes materiais cerâmicos possibilita a satisfação de propriedades mecânicas e biocompatibilidade, sendo, portanto, aquele no qual coexistem zircônia, ítria e titânia.

O dióxido de titânio quando *in vitro* pode induzir a formação de apatita como osso e *in vivo* a osteocondutividade <sup>(2,3)</sup>, mas possui limitadas propriedades mecânicas, o que restringe sua aplicação na forma de deposições sobre a superfície de implantes, formando as camadas bioativas <sup>(4)</sup>. De outro modo, o óxido de zircônio requer à inserção de aditivos ao seu pó cerâmico a fim de tornar sua microestrutura mais estável <sup>(5)</sup>, pois o comportamento químico e o caráter das ligações do zircônio podem provocar, durante a sinterização, a ruptura da cerâmica e a tornar inviável à aplicação estrutural <sup>(4,6)</sup>. Assim sendo, utilizam-se óxidos de metais como CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que podem ser adicionados para gerar as condições necessárias à estabilização <sup>(7)</sup>. O sistema resultante é denominado zircônia tetragonal policristalina (Y-TZP). Para aplicações estruturais a dopagem com 3 mol% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem se mostrado ideal, e para aplicações eletro-eletrônicas, requer-se ao redor de 9 mol% <sup>(6,7,8)</sup>.

As características combinadas da zircônia e titânia foram estudadas por McHale <sup>(9)</sup> que reviu o diagrama de fases e revelou que adições de ítria em baixas concentrações (0,5 mol%) aumentam expressivamente a cinética e estabilidade das fases de titanato ricas em zircônio, como o ZrTiO<sub>4</sub> existindo uma fase de ZrTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> estável a baixas temperaturas.

Os biomateriais dependem das propriedades físicas e químicas dos seus constituintes, as quais determinam possíveis rotas de síntese, degradabilidade, tratamento de superfície e biocompatibilidade <sup>(9)</sup>, outras análises, como crescimento e proliferação celular, devem ser previstas para garantir a aplicação estrutural ótima e a interface do material/meio biológico ideal <sup>(10)</sup>.

Tendo em vista o exposto acima, o presente trabalho visa sintetizar e caracterizar as cerâmicas à base de zircônia, titânia e ítria, para aplicação futura enquanto biomaterial.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### SÍNTESE DOS PÓS DO SISTEMA TERNÁRIO (Y-TZP-TiO<sub>2</sub>)

Os materiais de partida para o processo de síntese do sistema Y-TZP-TiO<sub>2</sub> (oxicloreto de zircônio, cloreto de titânio e cloreto de ítrio) foram produzidos conforme o procedimento descrito em trabalhos anteriores <sup>(6)</sup>. Para produção do cloreto de titânio utiliza-se de um método analítico <sup>(6,11)</sup> a partir da fusão do dióxido de titânio.

Os volumes das soluções de oxicloreto de zircônio e cloreto de ítrio, determinados estequiometricamente, foram misturadas gerando o sistema binário Y-TZP (3 mol%), o qual foi utilizado na produção do sistema Y-TZP-TiO<sub>2</sub>, obtido por meio de uma rota de co-precipitação dos hidróxidos dos metais em meio amoniacal. A mistura das soluções (binária com cloreto de titânio) foi filtrada, e sofreu lavagem com água e também com etanol e n-butanol.

Após a destilação azeotrópica o pó fino foi seco em estufa e desagregado em almofariz de ágata, calcinado a 800 °C por 1 hora e submetido à moagem em moinho de alta energia por 24 horas em solução de etanol, utilizando-se meio de moagem de zircônia. Esse processo sucedeu-se para todas as composições alvo de estudo, as quais são apresentadas na Tabela 1. As etapas básicas de obtenção dos pós cerâmicos são apresentadas na Figura 1.

**Tabela 1** - Composição dos pós cerâmicos de Y-TZP-TiO<sub>2</sub>.

Código da Amostra	Composição (mol%)		
	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
ZY3	97	3	0
ZY3T10	87,30	2,70	10
ZY3T20	77,6	2,40	20
ZY3T30	67,9	2,10	30

### CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

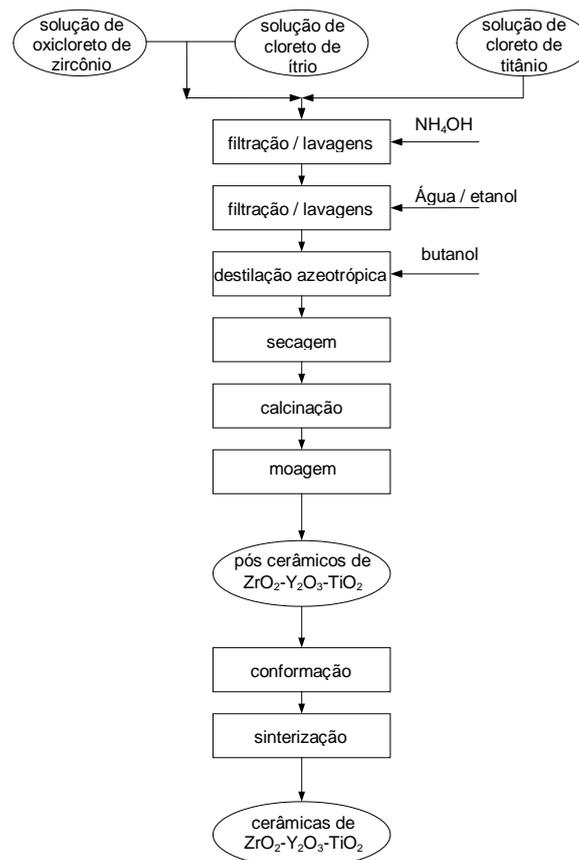
Os pós cerâmicos foram classificados nas peneiras de 60, 150, 270, e 325 Mesh/Tyler e avaliados por meio da medição da área superficial específica dos pós (método BET), a qual se baseia na adsorção de gás nitrogênio pelo material

utilizando um equipamento que relaciona o volume de gás adsorvido e o volume de gás que foi injetado. Realizou-se também a avaliação do diâmetro médio dos pós, sendo o cálculo realizado para partículas esféricas e valores teóricos de densidade.

Através das análises de difratometria de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi analisada a morfologia e fases dos pós cerâmicos. Na análise de DRX utilizou-se para comparação dos padrões de difração as fichas 034-0415, 050-1089 e 83-0431 de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

### PROCESSAMENTO DO MATERIAL CERÂMICO

Realizou-se o processamento conforme apresentado na Figura 1. Os pós cerâmicos foram conformados em matriz cilíndrica (6 mm de diâmetro) por prensagem uniaxial. A sinterização ocorreu ao ar na temperatura de 1500°C por 1 hora. Posteriormente as amostras tiveram suas superfícies retificadas para análise de rugosidade.



**Figura 1** - Fluxograma esquemático do procedimento empregado na síntese e processamento das cerâmicas de  $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$ .

## CARACTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

As densidades foram estimadas por medidas geométricas utilizando a regra da misturas e a densidade teórica de 6,01 g/cm<sup>3</sup> para o Y-TZP e 4,24 g/cm<sup>3</sup> para o TiO<sub>2</sub> na fase rutilo <sup>(12)</sup>. Com auxílio de um rugosímetro, foi determinada a rugosidade média da superfície (R<sub>a</sub>) das amostras, em três direções diferentes, e calculando uma média destas.

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, foi analisada a superfície das cerâmicas sinterizadas. As superfícies das amostras cerâmicas também foram caracterizadas pela técnica de refletância difusa no infravermelho (*DRIFT-Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*). Neste tipo de análise a radiação é avaliada em duas partes: na primeira, tem-se a reflexão da superfície da amostra e na segunda uma reflexão interna. A interação ocorre de forma diferente ao longo da amostra, quanto à profundidade de penetração e espalhamento das radiações nas interfaces. Os espectros DRIFT foram registrados na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

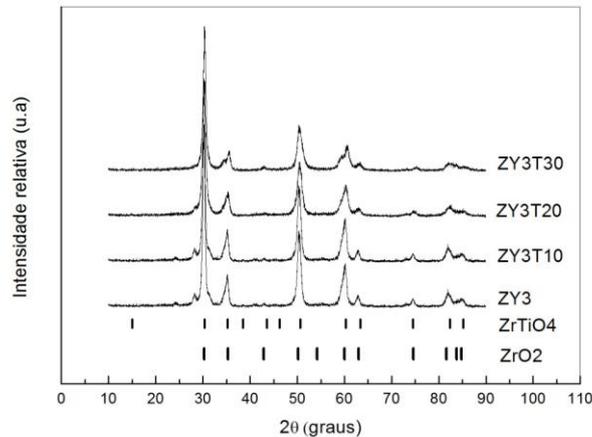
### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DO SISTEMA Y-TZP-TiO<sub>2</sub>

Durante a síntese, mostrou-se uma boa prática o uso de lavagens com etanol absoluto e n-butanol.

Os pós cerâmicos obtidos estavam de acordo com as composições propostas na Tabela 1 e durante a etapa de classificação granulométrica um volume maior de massa ficou retido na peneira de 270 Mesh/Tyler, o que permite estimar o que tamanho das partículas estão entre 0,105 mm e 0,053 mm.

Os padrões de difração de raios X dos pós cerâmicos são apresentados na Figura 2. Destaca-se os padrões da fase de titanato de zircônio (ZrTiO<sub>4</sub>) e dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) e verifica-se o surgimento de alguns picos de menor intensidade ao longo do aumento de concentração do titânio, o que gera indícios de que mais variações do composto poderiam se formar. Observa-se que no intervalo entre 34° e 36° ocorre

uma divisão do pico à medida que a concentração de titânia aumenta. Acredita-se que com o aumento da titânia a percentuais acima de 30 mol% ocorrerá um distanciamento maior deles. Isto pode se um indicador de alterações na rede cristalina, ou seja, a prevalência da fase tetragonal sobre a cúbica.



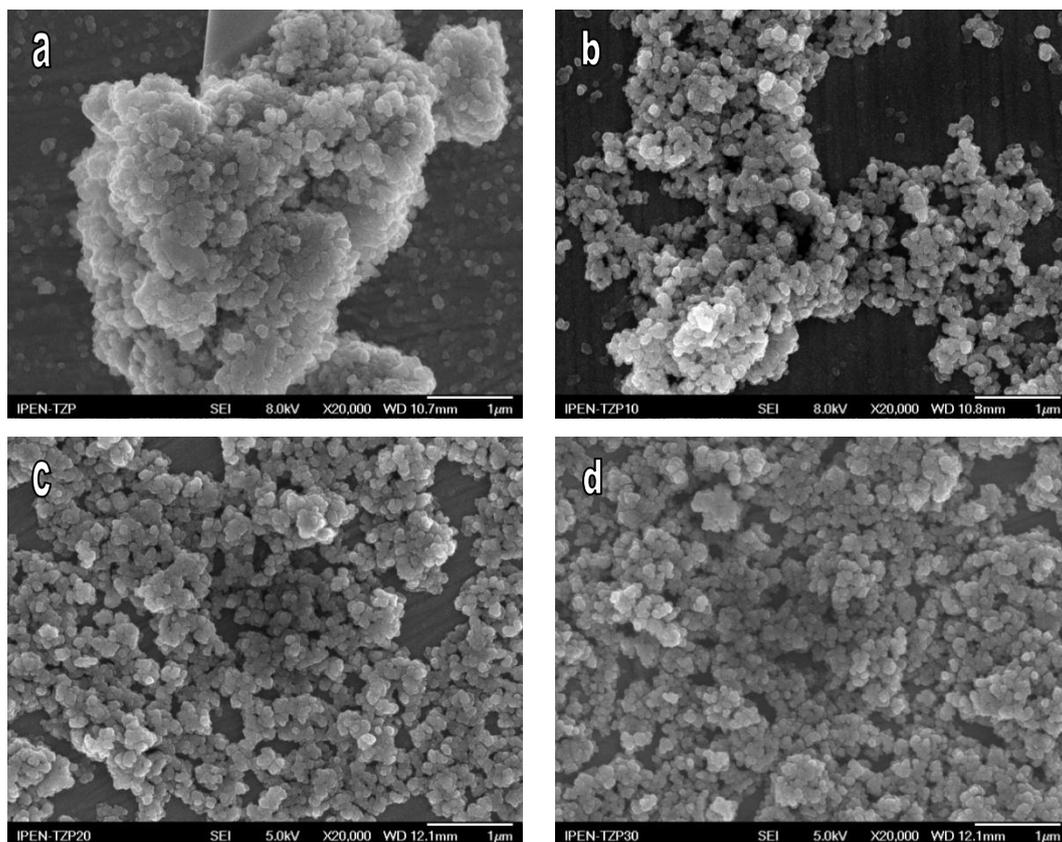
**Figura 2** - Difratoograma de raios X dos pós cerâmicos de Y-TZP-TiO<sub>2</sub> comparadas ao padrão de difração do titanato de zircônio e dióxido de zircônio.

A área de superfície específica dos pós ( $S_{BET}$ ) e o diâmetro médio das partículas ( $D_{med}$ ) têm os resultados apresentados na Tabela 2. Os dados indicam o pó mais reativo é o ZY3T20 apresentando área superficial, aproximadamente, 32% maior que a segunda maior área e diâmetro, aproximadamente, 22% menor, portanto possuindo um maior grau de reatividade.

**Tabela 2** - Resultados de área de superfície específica de Y-TZP-TiO<sub>2</sub> e diâmetro médio das partículas.

Amostra	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$D_{Med}$ [nm]
ZY3	49,05	20,4
ZY3T10	39,12	26,6
ZY3T20	64,86	16,7
ZY3T30	46,13	24,4

As micrografias eletrônicas de varredura dos pós cerâmicos de composição até 30 mol% de titânia são apresentadas na Figura 3. Verifica-se que os pós de Y-TZP-TiO<sub>2</sub> são constituídos de partículas submicrométricas e formam aglomerados, sendo a tendência de aglomeração maior para percentuais menores de TiO<sub>2</sub>.



**Figura 3** – Micrografias de varredura dos pós cerâmicos para as 4 composições de amostras: (a) ZY3; (b) ZY3T10; (c) ZY3T20, (d) ZY3T30.

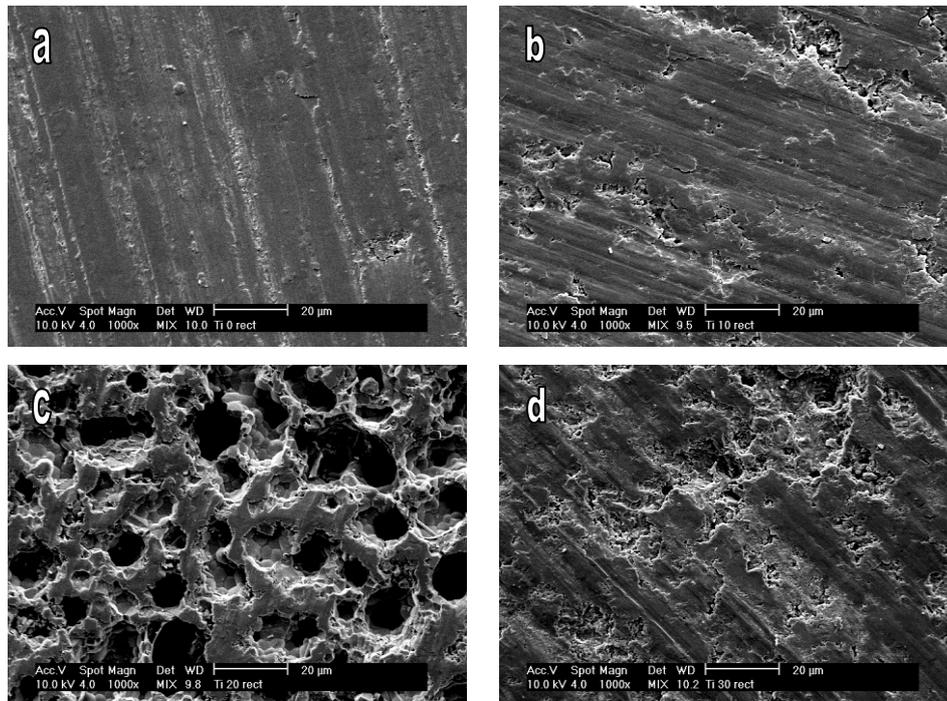
### CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CERÂMICAS DO SISTEMA Y-TZP-TiO<sub>2</sub>

As medidas das densidades geométricas das amostras após sinterização são apresentadas na Tabela 3. Observa-se que com exceção a amostra ZY3T20 as densidades obtidas superiores a 88% da densidade teórica.

**Tabela 3** - Densidade geométrica das amostras cerâmicas verdes e sinterizadas.

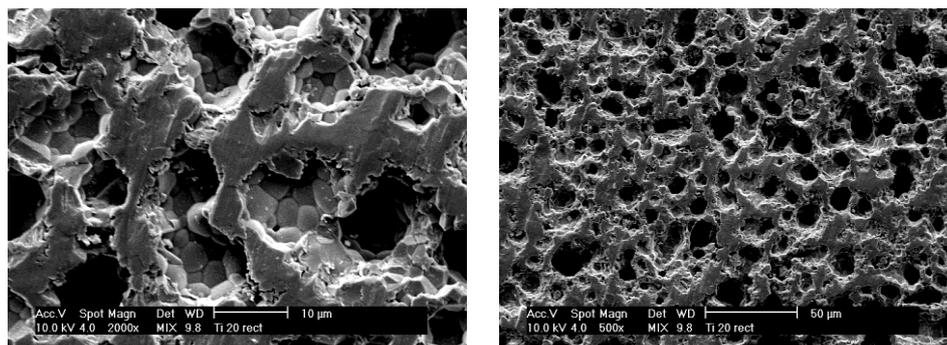
Amostras	$\rho_{\text{Teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Amostras verdes	Amostras sinterizadas
		$\rho_{\text{Relativa}} \text{ (%)}$	$\rho_{\text{Relativa}} \text{ (%)}$
ZY3	6,01	41,26	88,02
ZY3T10	5,77	40,72	94,11
ZY3T20	5,55	34,77	72,97
ZY3T30	5,34	43,44	88,95

As micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras cerâmicas Y-TZP-TiO<sub>2</sub> são apresentadas na Figura 4. As imagens permitem observar os riscos superficiais advindos do rebolo da retifica.



**Figura 4** – Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras cerâmicas retificadas: (a)ZY3; (b) ZY3T10; (c) ZY3T20, (d) ZY3T30.

As amostras de composição ZY3, ZY3T10 e ZY3T30 apresentaram uma superfície bastante uniforme após a retífica. Contudo a amostra com ZY3T20 apresentou uma porosidade acentuada, destacada na Figura 5.



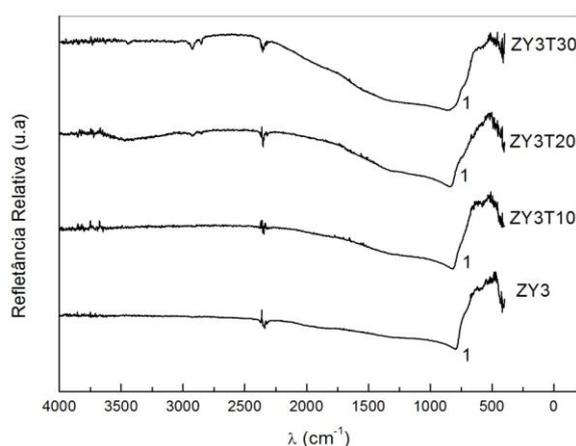
**Figura 5** – Micrografia eletrônica de varredura em diferentes aumentos da amostra ZY3T20 retificada.

O resultado do ensaio de rugosidade é apresentado na Tabela 4. A rugosidade média das amostras evidencia um alto desvio em uma mesma composição. A amostra cerâmica ZY3T20 apresentou dados significativamente maiores que as demais, o que demonstra influência da porosidade nesta caracterização.

**Tabela 4** - Resultados de rugosidade média das amostras cerâmicas Y-TZP-TiO<sub>2</sub>.

Amostras	ZY3	ZY3T10	ZY3T20	ZY3T30
Ra (µm)	105 ± 30	97 ± 12	191 ± 10	85 ± 2

Na Figura 6 apresenta-se o espectro DRIFT para as amostras cerâmicas. Pode-se observar a ocorrência de diversos picos na banda entre 400-600 cm<sup>-1</sup>, os quais são referentes aos grupos Ti-O-Ti e Ti-OH. A curva da região de 700-800 cm<sup>-1</sup> é devido à presença do grupo C-O. Picos presentes em todas as composições entre 2250-2500 cm<sup>-1</sup> são ruídos devidos ao equipamento.

**Figura 6** - Espectros DRIFT da superfície das amostras de Y-TZP-TiO<sub>2</sub>.(1): Grupo C-O (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>).

## CONCLUSÕES

As sínteses do sistema Y-TZP-TiO<sub>2</sub> foram bem sucedida, gerando pós de partículas diminutas e possibilitando as variações de composições conforme o planejado. O fator intrigante foi a quantidade poros presentes na amostra de 20 mol% de titânia o que tornou sua área superficial maior que as demais áreas dos pós cerâmicos, estudos dilatométricos estão sendo desenvolvidos para verificar este fato. Através da difratometria de raios X se observou que o incremento em percentagem mol de titânio favoreceu a fase tetragonal da zircônia estabilizada com ítria, pois a baixos percentuais é provável ele esteja mais bem difundido na rede cristalina e para faixas mais altas passe a ser mais representativo. Visto este favorecimento as amostras com maior teor de TiO<sub>2</sub> no sistema Y-TZP-TiO<sub>2</sub> apresentaram maior estabilidade da fase tetragonal. Testes de bioatividade estão em andamento para a indicação de

cerâmicas à base de Y-TZP-TiO<sub>2</sub> enquanto biomateriais promissores para a substituição óssea.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo e a Universidade Federal do ABC pelo suporte financeiro ao projeto. Parte das atividades experimentais foi desenvolvida nos laboratórios de insumos e biomateriais do Centro de Ciência e Tecnologia em Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, cujos técnicos e trabalhos dos pesquisadores deram suporte, e, portanto também são agradecidos.

## REFERÊNCIAS

---

<sup>1</sup> **Fórum de biotecnologia biomateriais**, dez. 2005, Rio de Janeiro: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2006.

<sup>3</sup> Adell R, Ersson B, Lekholm U, Branemark PI, Jemt T. Long-term flow-up study of osteointegrated implants in the treatment of totally edentulous jaws. **Int J Oral Maxillofac Implants** 1990;5:347-359.

<sup>3</sup> Li J. Behaviour of titanium and titania based ceramics in vitro and in vivo. **Biomaterials** 1993; 14: 229-232.

<sup>4</sup> Lee J-H, Kim S-E, Kim Y-J, Chi C-S, Oh H-J. Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds. **Mater Chem Phys** 2006; 98: 39-43.

<sup>5</sup> Lazar, D. R. R., **Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria**. 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

<sup>6</sup> Ussui, V.: **Preparação em caracterização de cerâmicas de ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> para aplicações em células a combustível do tipo óxido sólido**. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

<sup>7</sup> Subbarao, E.C. Zirconia - an overview. In: Heuer, A.H.; Hobbs, L.W. (Eds.) *Advances in Ceramics v.3: Science and Technology of Zirconia*. Columbus, Oh.: **The American Ceramic Society**, 1981. p.01-24.

<sup>8</sup> Farnworth, F.; Jones, S.L.; Mcalpine, I. The production, properties and uses of zirconium chemicals. In: Thompson, R. (Ed.) *Speciality inorganic chemicals*. London: **Royal Soc. of Chemistry**, 1980. p.249-284.

<sup>9</sup> VERCIK, L.C. de O. et. Al. **Recobrimento de apatitas "in vitro" sobre titânio - influência do tratamento térmico**. Eclét. Quim., v. 28, n.1, p. 25-31, 2003.

---

<sup>10</sup> Marchi, J., Ussui, V., Delfino, C. S., Bressiani, A. H. A. and Marques, M. M. (2010), Analysis *in vitro* of the cytotoxicity of potential implant materials. I: Zirconia-titania sintered ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, 94B: 305–311. doi: 10.1002/jbm.b.31652.

<sup>11</sup> Ricci, D.R.. ***Otimização do processo de obtenção de zircônia via precipitação do sulfato básico de zircônio***, 1989. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

<sup>12</sup> Silva, C.M.B.; Marchi, J.; Lazar, D.R.R.; Ussui, V. ***Moagem de alta energia em pós de zircônia-titânia sintetizados por co-precipitação***. 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais. Guarujá, SP. 2009. p. 02-025.

## DEVELOPMENT OF CERAMIC MATERIALS BASED ON ZIRCONIA-TITANIA AS BIOMATERIAL APPLICATIONS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

### ABSTRACT

Ceramics materials such as tetragonal zirconia polycrystalline (Y-TZP) and titania (TiO<sub>2</sub>) are targets of studies in the scientific and industrial fields after mixing these oxides in different ratio, the final ceramic can be optimized by the mechanical and biological properties. In this work we produced samples of Y-TZP containing up to 30 mol% TiO<sub>2</sub> using the technique of co-precipitation with ammonia. The ceramic powders were characterized by XDR, MEV and BET, and then calcinated, conformed and sintered. The sintered ceramics were characterized by density, surface roughness, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffuse reflectance infrared. The samples showed high density after sintering, except the sample with 20 mol% TiO<sub>2</sub>, due to the interconnected pores. It was found that titania favored the growth of Y-TZP phase. The ceramic materials seems to have suitable physico-chemical characteristics to be used as bone substitute biomaterial.

Key-words: ceramic, zirconia-titania and co-precipitation.