DIEGO SANTOS MANARÃO

Síntese e processamento de compósito cerâmico zircônia-grafeno

São Paulo
2017

DIEGO SANTOS MANARÃO

Síntese e processamento de compósito cerâmico zircônia-grafeno

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia (Biomateriais e Biologia Oral). Para obter o título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar

São Paulo

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Manarão, Diego Santos.

Síntese e processamento de compósito cerâmico zircônia-grafeno / Diego Santos Manarão ; orientador Paulo Francisco Cesar. -- São Paulo, 2017.

79 p. : fig., tab.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Biomateriais e Biologia oral. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão corrigida

1. Zircônia - Odontologia. 2. Sinterização - Odontologia. 3. Densidade - Odontologia. 4. Microscopia Eletrônica de Varredura - Odontologia. I. Cesar, Paulo Francisco. II. Título.

Manarão DS. Síntese e processamento de compósito cerâmico zircônia-grafeno. Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 27/02 /2018

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a).: Ana Flavia Sanches Borges

Instituição: FOB-USP _____ Julgamento: Aprovado _____

Prof(a). Dr(a).: Nelson Batista de Lima

Instituição: IPEN _____ Julgamento: Aprovado _____

Prof(a). Dr(a).: Lucas Hian da Silva

Instituição: UNICID _____ Julgamento: Aprovado _____

Dedico este trabalho exclusivamente a minha família, o maior bem que podemos ter. Sem a qual nada conseguimos, de onde retiramos força para seguir em frente e a qual devemos sempre preservar e respeitar.

Dedico ao cerne da família, símbolo de honestidade, justiça e lealdade, figurado como pai, Valdecir Manarão. Dedico a matriarca, guerreira, amada, braço direito e não menos importante, minha mãe, Auderisa Santos Manarão.

Dedico ao meu grande irmão, poço de fofura e companheirismo, Gabriel Manarão. E por fim, a moça mais linda do mundo, que trouxe alegria a todos nós, a qual morro de amores, minha queridíssima irmãzinha Beatriz Manarão.

Amo todos vocês!

Muito obrigado por tudo!

Grande beijo...!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por nos dar força para seguir em frente e sempre nos proteger.

Agradeço à instituição mais importante em minha vida, à *Família*, sem a qual não somos nada e que nos fortalece a cada dia. Esta, constituída por meu amado pai, Valdecir Manarão, minha amada mãe, Auderisa Maria Dos Santos Manarão, e meus queridos irmãos, Gabriel Santos Manarão e Beatriz Santos Manarão, além de todos os meus entes queridos como avós e avôs, tios e tias, primos e primas, etc.

Agradeço imensamente a todos os professores que em toda minha vida dispuseram seu tempo e conhecimento a nos melhorar como pessoa e cidadão.

À Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo – FOUSP, a segunda instituição mais valorosa para mim, uma faculdade de excelência com destaque internacional a qual considero como uma segunda casa.

Agradeço ao meu querido orientador, Profº Dr. Paulo F. Cesar, por aceitar-me como seu aluno de iniciação científica, papel que desempenhei durante 3 anos, e mais recentemente como seu aluno de mestrado. Sempre dedicado, atencioso, incentivador e bastante paciente com este aluno que lhe escreve. Com certeza desempenha um papel de pai na área acadêmica e da pesquisa, e assim o considero.

Não menos importante e também considerada uma mãe por mim na área científica, agradeço imensamente à Profª Drª. Susana M. Salazar Marocho. Esta que nos acolheu e com paciência e dedicação de uma figura materna me conduziu até o presente momento.

Agradeço a todos os professores doutores do departamento de Biomateriais e biologia oral Aline Simões, Carlos Francci, Fernando Neves, Igor Medeiros, Josete Meira, Leonardo Elloy, Paulo Capel, Rafael Ballester, Roberto Braga, Vitor Arana e Walter Miranda, que direta ou indiretamente contribuíram em minha formação.

Agradeço aos meus co-orientadores do Instituto de pesquisas energéticas nucleares – IPEN, Profª Drª Dolores. Lazar e Profº Dr. Valter Ussui por gentilmente e pacientemente propiciar e realização deste trabalho e contribuir em muito em minha formação.

Agradeço aos meus amigos e irmãos de orientação Ranulfo Miranda, Pedro Albuquerque, Kelli Monteiro, Stephanie Favero, Erick de Lima, Lídia Arashiro, Lucas Hian e Mariana Basílio, pela amizade e companheirismo que levaremos para a vida.

Aos demais amigos da pós graduação Alice Natsuko, Pavel Capetillo, Amanda Cavalcante, Sandra Almeida, Juliana Aguiar, Bruno Lopes, Ezequias Rodrigues, Sabrina Vargas, Yvete Salazar, Lívia Natale, Marina Chiari, Gabriela Magliano, amigos do Dinter Equador, Katherire Solis, Inês Villacis e Marcelo Cascante. E amigos do laboratório de insumos IPEN, Guilherme Cordeiro, Anelyse Arata, Jefferson Matsui e Amon Solano, pela companhia agradável e amizade.

Agradeço à prof^a Izabel F. Machado e a Doutoranda Ana Julia de O. Tertuliano, do Laboratório de Fenômenos de Superfície, Poli-USP, pelo auxílio prestado.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Biomateriais e Biologia oral, Antônio Lascale, Rosa Nogueira, Elidamar Giuimarães e “Dona Fran”, por toda a dedicação e comprometimento fazendo nossa passagem por aqui mais fácil e agradável.

E agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho ou com minha passagem pela pós-graduação.

*“Quanto mais eu leio, quanto mais eu aprendo,
mais certo estou de que não sei nada. ”*
(Voltaire)

RESUMO

Manarão DS. Síntese e processamento de compósito cerâmico zircônia-grafeno [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2017. Versão Corrigida.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um compósito cerâmico de zircônia-grafeno para aplicação odontológica. Este estudo avaliou o efeito do pó de partida, concentração de grafeno e da temperatura de sinterização sobre as propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) do compósito desenvolvido. Para isto foram sintetizados os pós de Y-TZP a partir de soluções de óxido-cloreto de zircônio e cloreto de ítrio na proporção desejada de 3mol% através da rota de coprecipitação em solução de hidróxido de amônio seguido por uma série de lavagens em água, etanol e butanol com posterior destilação azeotrópica, secagem, moagem e calcinação. O grafeno foi obtido a partir da exfoliação química de grafite pelo método de Hummers [40] modificado por Marcano [39], o que resultou em um gel acastanhado que foi submetido a lavagem por centrifugação, secagem e desaglomeração em almofariz de ágata, resultando, por fim, no óxido de grafeno. Uma segunda etapa foi o processo de redução química com ácido ascórbico para obtenção de óxido de grafeno reduzido, um pó de coloração escura que foi adicionado à Y-TZP para a obtenção do compósito nas diversas concentrações (em mol%) que foram estudadas: (0,01%, 0,05%, 0,10%, 0,50%, 1,00% e 2,00%). Os pós foram caracterizados por termogravimetria, difração de raios X e espectroscopia (FT-IR). Os espécimes foram confeccionados em matriz metálica cilíndrica e sinterizados em forno tubular em atmosfera inerte. Outros espécimes foram confeccionados em matriz de grafite de alta densidade e sinterizados por Spark Plasma Sintering (SPS). Todas as amostras foram caracterizadas por meio de ensaios de densidade, dureza Vickers, tenacidade à fratura e microscopia eletrônica de varredura. Os maiores valores de densidade relativa foram observados para as amostras sinterizadas em SPS, sendo que se obteve valor de densidade relativa de 98,7 % para a concentração de 0,50% de grafeno e 98,4% para a Y-TZP pura. Por outro lado, o maior valor encontrado em sinterização em atmosfera a 1400°C sem a

presença de H₂ para Y-TZP pura foi da ordem de 96,76%. Os valores de dureza foram maiores nas amostras sinterizadas em SPS, no entanto a tenacidade à fratura mostrou não se alterar em função do conteúdo de grafeno. As fotomicrografias de MEV mostraram que houve uma variação de tamanho de grão de acordo com a presença do grafeno e do método de sinterização. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que o processamento desenvolvido permitiu a criação de um compósito cerâmico zircônia-grafeno que pôde ser caracterizado por diversos métodos analíticos. A densidade teórica do compósito desenvolvido não foi alcançada por meio de nenhum dos métodos de sinterização utilizados (Tubular ou SPS) e nem variando-se a temperatura. Para espécimes sinterizados em atmosfera inerte, a maior temperatura de sinterização (1400°C) e a presença do gás H₂ não melhorou a densificação. Além disso, esses espécimes tiveram aumento da dureza com o aumento da concentração de grafeno, entretanto, a sua tenacidade à fratura não foi afetada pelo teor de grafeno. Para espécimes sinterizados por meio de SPS, a temperatura de sinterização de 1350°C resultou em melhores valores de densificação. Além disso, para este tipo de sinterização, tanto a dureza como a tenacidade à fratura foram afetadas pelo teor de grafeno.

Palavras-chave: Zircônia. Y-TZP. Grafeno. Óxido de grafeno reduzido. Sinterização SPS. Densidade. Dureza Vickers, Tenacidade à fratura. Microscopia eletrônica de Varredura.

ABSTRACT

Manarão DS. Synthesis and processing of zirconia-graphene ceramic composite. [dissertation]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2017. Versão Corrigida.

The objective of this work was to develop a zirconia-graphene ceramic composite for dental application. The study evaluated the effect of the starting powder effect, graphene concentration and sintering temperature on the mechanical properties of the composite. For this, the Y-TZP powders were synthesized from zirconium chloride and yttrium chloride solutions in the desired ratio of 3 mol% through the co-precipitation route in ammonium hydroxide solution followed by a series of washes in water, ethanol and butanol with subsequent azeotropic distillation, drying, grinding and calcination. Graphene was obtained from the chemical exfoliation of graphite by the method of Hummers modified by Marcano, which resulted in a brownish gel that was subjected to washing by centrifugation, drying and deagglomeration in agate mortar, resulting finally in the graphene oxide. A second step was the chemical reduction with ascorbic acid to obtain reduced graphene oxide, a dark-colored powder that was added to the Y-TZP to obtain the composite in the various concentrations (in mol%) that were studied (0, 0.01%, 0.05%, 0.10%, 0.50%, 1.00% and 2.00%). The powders were characterized by thermogravimetry, X-ray diffraction and spectroscopy (FT-IR). The specimens were made in cylindrical metallic matrix and sintered in a tubular oven. Other samples were made in high density graphite matrix and sintered by Spark Plasma Sintering (SPS). All samples were characterized by means of density tests, Vickers hardness, fracture toughness and scanning electron microscopy. The highest values of relative density were observed for the sintered samples in SPS. A relative density of 98.7% was obtained for the 0.50% concentration of graphene and 98.4% for the pure Y-TZP. On the other hand, the highest value found in tubular sintering at 1400 °C without the presence of H₂ for pure Y-TZP was of the order of 96.76%. The hardness values were higher in the sintered samples in SPS, however the fracture toughness showed not to change as a function of the content of graphene. SEM images showed that there was a variation

of grain size according to the presence of graphene and the sintering method. According to the results of this study it was concluded that the process developed allowed the creation of a graphene-zirconia ceramic composite which can be characterized by various analytical methods. The theoretical density of the composite developed was not achieved by any of the sintering methods used (tubular or SPS) nor by varying the temperature. For tubular sintered specimens, the higher sintering temperature (1400 ° C) and the presence of H₂ gas did not improve densification. In addition, these specimens had increased hardness with increasing graphene concentration, however, their fracture toughness was not affected by graphene content. For sintered specimens by SPS, the sintering temperature of 1350 ° C resulted in better densification values. In addition, for this type of sintering, both hardness and fracture toughness were affected by the content of graphene

Keywords: Zirconia. Y-TZP. Graphene. Reduced graphene oxide. SPS sintering. Density. Vickers hardness, Fracture toughness. Scanning Electron Microscopy

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Grafeno	21
2.2 Zircônia	28
2.3 Compósito ZrO ₂ -OGr	29
3 PROPOSIÇÃO	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1 MATERIAL	35
4.1.1 Para síntese do grafeno:	35
4.1.2 Para síntese da zircônia estabilizada por ítria:	35
4.2 MÉTODOS	35
4.2.1 Síntese do Óxido de grafeno reduzido	35
4.2.2 Síntese da Zircônia	37
4.2.3 Síntese do compósito zircônia-grafeno	38
4.2.4 Confeção dos espécimes	39
4.3 Caracterização física dos pós	40
4.3.1 Análise Termo-Gravimétrica (TGA)	40
4.3.2 Espectroscopia (FT-IR)	40
4.3.3 Difração de raios X	41
4.4 Caracterização dos espécimes sinterizados	41
4.4.1 Difração de raios X	41
4.4.2 Densidade	42
4.4.3 Microscopia Eletrônica MEV-FEG	42
4.4.4 Tenacidade à fratura e dureza Vickers	43
4.5 Análise estatística dos resultados	45
5 RESULTADOS	47
5.1 Análise termogravimétrica -TGA	47
5.2 Dilatometria	48
5.2.1 Dilatometria inicial	48
5.2.2 Dilatometria pós-tratamento	49
5.3 Espectroscopia (FT-IR)	50
5.3.1 Óxido de grafeno	50
5.3.2 Óxido de grafeno reduzido	51
5.4 Difração de Raios X	52

5.4.1 Óxido de grafeno reduzido.....	52
5.4.2 Sinterização convencional	53
5.4.3 Sinterização por Spark Plasma (SPS)	54
5.5 Densidade.....	55
5.5.1 Sinterização convencional	55
5.5.2 Sinterização por Spark Plasma (SPS)	56
5.6 Dureza Vickers e Tenacidade à fratura	57
5.6.1 Sinterização convencional	57
5.6.2 Sinterização por Spark Plasma (SPS)	58
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	59
5.7.1 Sinterização convencional	59
5.7.1 Sinterização por Spark Plasma (SPS)	61
6 DISCUSSÃO	67
7 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS¹	75

1 INTRODUÇÃO

A zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) é um material largamente utilizado atualmente na Odontologia e vem ganhando destaque devido às suas excelentes propriedades mecânicas e desempenho clínico satisfatório [1-3]. No entanto, algumas falhas ainda ocorrem, indicando que certos desafios ainda precisam ser contornados.

Para garantir a estabilidade da fase tetragonal em temperatura ambiente, dopantes são adicionados à zircônia, sendo o mais utilizado o óxido de ítrio (Y_2O_3) a 3% em mol [4, 5]. Quando este material é submetido a tensões, ocorre uma modificação cristalina na sua estrutura, com uma mudança da fase de tetragonal para monoclinica (T→M), sendo que esta última tem maior volume e gera tensões de compressão que impedem a propagação de defeitos pré-existentes na estrutura do material [6-8]. De acordo com a literatura, são reportados valores de resistência à flexão (σ_f) entre 680 e 1219 MPa (1,9-12), módulo de elasticidade (E) entre 8 e 22 GPa (9-11), tenacidade à fratura (K_{Ic}) entre 5,2 a 7,4 MPa.m^{1/2} (9,12) e dureza Vickers (HV) entre 12,0 a 13,5 GPa (1, 11,12).

Apesar da transformação de fase ser, a princípio, um fenômeno que melhora as propriedades da Y-TZP, algumas falhas clínicas foram também relacionadas a este mesmo mecanismo microestrutural [4, 5], pois a transformação da estrutura tetragonal para a monoclinica também pode ser induzida na presença da água ou vapor de água, com influência da temperatura [13, 14]. Esse processo é usualmente chamado de envelhecimento ou degradação à baixas temperaturas (“low temperature degradation”, LTD), e consiste em uma deficiência apresentada pela Y-TZP. O consequente aumento de volume dos cristais resulta no surgimento de microtrincas na superfície do material, aumentando a rugosidade superficial e reduzindo significativamente a sua resistência. [6-8, 14,15]

Uma forma de se aumentar a resistência mecânica de materiais cerâmicos é por meio da preparação de compósitos cerâmicos [4]. Compósitos envolvendo zircônia podem ser produzidos por meio da mistura desse material com outros materiais cerâmicos como alumina, nanotubos de carbono, grafeno, etc. [16,17].

Estudos tem relatado que a adição dessas cerâmicas a uma matriz de Y-TZP também resulta em diminuição da degradação hidrotérmica desse material [18,19].

A estrutura fundamental do grafeno foi isolada em 2004 por Geim [20] e Novoselov [21]. A partir de então, este material tornou-se um destaque da área da nanotecnologia com um futuro promissor devido ao crescimento exponencial de suas aplicações em muitas áreas industriais, como a aeroespacial, eletrônica, energética, estrutural, ambiental, médica e alimentícia [3].

O grafeno é o nome dado aos compostos planares de carbono que se apresentam na forma de monocamadas arranjadas em uma estrutura hexagonal [20,22], ou seja, uma fina camada bidimensional formada por estruturas hexagonais de carbono [23, 24]. Esse material recebeu atenção do mundo todo devido às suas excepcionais propriedades térmicas, ópticas e mecânicas [23,24]. Dikin, em 2007 [25], reportou que a resistência mecânica à tração do grafeno é da ordem de 40 GPa, porém nenhum trabalho alcançou a resistência ideal teórica deste material. [26]

Além do grafeno, existem outros materiais derivados do carbono, como por exemplo, diamante, fulerenos, agente reduzido do grafeno (denominado óxido de grafeno reduzido - OGr), e os nanotubos de carbono [23, 27]. Tanto o grafeno como o óxido de grafeno (OG) apresentam-se promissores na utilização como reforço em nanocompósitos de alto desempenho, pois ambos tem alta rigidez e alta resistência mecânica [28]. Entretanto, como há dificuldade de obtenção de grafeno em larga escala, o OG tem sido priorizado para a criação de nanocompósitos mesmo considerando-se que suas propriedades mecânicas são inferiores às do grafeno devido à diminuição no tamanho da sua estrutura após a oxidação. [29]

Com relação a compósitos obtidos a partir da adição de grafeno a outras matrizes cerâmicas, nota-se que as boas propriedades dos OGs contribuem para reforçar e aumentar as ligações entre as camadas do reforço e da matriz [3, 30]. É importante lembrar que as propriedades finais de qualquer nanocompósito contendo grafeno irão depender fortemente da boa dispersão do OG na matriz [28,31].

Li et al [32] publicaram trabalhos sobre a obtenção do compósito cerâmico zircônia-grafeno. A adição de grafeno (1% em massa) resultou em distribuição homogênea na matriz de zircônia, demonstrando ainda que o material resultante apresentou boa resistência ao desgaste com uma redução de 50% no desgaste do material em relação à zircônia sem adição do nanomaterial. Teymourian et al [33]

relataram a síntese do composto zircônia/óxido de grafeno reduzido por meio de uma rota hidrotermal simples de uma única etapa, na qual a redução do grafeno e a geração “in situ” de nanopartículas de zircônia ocorreram simultaneamente. Em seus experimentos, esses autores indicaram que houve uma dispersão homogênea das partículas de zircônia e das folhas de grafeno reduzido.

Em comparação com compósitos de zircônia reforçada com nanotubos, os compósitos Y-TZP/grafeno apresentam a vantagem de ter menor tendência de formar aglomerados. De fato, um estudo mostrou que a forte aglomeração de nanotubos na matriz de Y-TZP dentária causou uma significativa redução das propriedades mecânicas do material em relação ao controle sem adição de nanotubos [34]. Apesar desse resultado negativo, a literatura também apresenta bons resultados com a utilização de nanotubos, sendo que alguns trabalhos mostraram aumento de 235% na resistência mecânica após adição de apenas 1,5vol % de nanotubos a uma Y-TZP [35, 36]. Bocanegra-Bernal et al, em 2011 [37], avaliaram a resistência à degradação hidrotérmica do compósito alumina/Y-TZP reforçado por nanotubos com aplicação em próteses de quadril e verificaram uma diminuição da degradação em baixas temperaturas [37].

Como visto acima, atualmente um material que vem ganhando destaque na comunidade acadêmica devido a suas ótimas propriedades físicas é o grafeno. Desde sua descoberta, esse material vem sendo aplicado nas mais diversas áreas. No entanto, não há trabalhos na literatura que tenham abordado o tema da aplicação do grafeno como biomaterial dentário. Poucos trabalhos relataram experimentos para obtenção de compósito cerâmico Y-TZP/grafeno com resultados promissores [37]. Dessa forma, acredita-se que o desenvolvimento de um novo compósito de Y-TZP reforçada por grafeno possa solucionar problemas relacionados às falhas de fraturas catastróficas e diminuir “LTD”, tornando-se uma promissora e inovadora linha de pesquisa. Espera-se que um mecanismo de sinergismo entre as propriedades destes dois materiais possa gerar um nanocompósito com potencial para inovar na área de biomateriais dentários.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Grafeno

Grafeno é o nome dado aos compostos planares de carbono que se apresentam na forma de monocamadas, arranjadas em uma estrutura hexagonal. (Figura 2.1) [20, 23] Uma fina camada bidimensional formada por estruturas hexagonais de carbono emergiu como o material revolucionário do século 21 e recebeu atenção do mundo todo devido às suas excepcionais propriedades térmicas ópticas e mecânicas. Trabalhos demonstram que possui condutividade elétrica maior que a do diamante e módulo de elasticidade $\sim 1.0\text{TPa}$. [38,39] O grafeno e seus derivados estão sendo estudados em praticamente todas as áreas da ciência e engenharia. [22, 23,]

Figura 2.1 - Oxidação do grafite para oxido de grafite e redução para oxido de grafeno reduzido. (Adaptado de Singh et al., 2011) [23]

A estrutura fundamental do grafeno foi isolada em 2004 por Geim e Novoselov [20] a partir de um método simples baseado no processo de exfoliação mecânica, fazendo uso de apenas fita adesiva e grafite, no entanto este método é bastante limitado pensando-se em produção em larga escala. Vale ressaltar que o estudo do grafeno e de monocamadas de Carbono é descrito desde 1919, mas apenas em 1962 foi realizado um trabalho experimental. [29]

Desde então, este material tornou-se um destaque da área da nanotecnologia com um futuro promissor devido ao crescimento exponencial de suas aplicações em muitas indústrias, como a aero-espacial, eletrônica, energética, estrutural, ambiental, médica e alimentícia [21].

De acordo com Young et al. [28] o grafeno e óxido de grafeno (OG) apresentam-se promissores como reforço em nanocompósitos de alto desempenho. Eles possuem alta rigidez e resistência mecânica, indicando que os nanocompósitos apresentam elevadas propriedades biomecânicas. [28] As propriedades mecânicas do OG são inferiores às do grafeno devido à ruptura da sua estrutura através da oxidação, durante seu processo de redução, obten-se Oxido de Grafeno reduzido (OGr) um material mais fácil e barato de obtenção industrial, no entanto sofre determinada degradação em sua qualidade eletrônica. [29] Dikin,[25] em 2007, encontrou resistência mecânica de 40 GPa, porém nenhum trabalho demonstrou a resistência teórica do grafeno (130 GPa). [29]

Tratando-se de um material promissor, ainda assim existem dificuldades relacionadas à obtenção de boas dispersões e existem desafios de se obter boas propriedades mecânicas com elevado volume de reforço. Há também desafios a serem superados no processo de obtenção a partir da exfoliação total do grafeno em única ou poucas camadas. [29] Desde 2000, um total de 23.945 artigos foram publicados abordando vários métodos de síntese e obtenção de grafeno em larga escala. No entanto, esta abordagem envolve grandes investimentos, apresentando rendimentos relativamente baixos, permanecendo a necessidade de implantação de processos de larga escala para atender às necessidades econômicas. [20]

As propriedades notáveis de grafeno são capazes de melhorar as propriedades mecânicas de compósitos, ajudando no reforço e aumento das ligações entre as camadas do grafeno e da matriz. Esta ligação determina o aparecimento das propriedades cumulativas de grafeno em nanocompósitos

reforçados. [21], a figura 2.2, exemplifica alguns destes mecanismos de tenacificação.

Figura 2.2 - Imagens de MEV apresentando mecanismos de propagação de trinca; a) Trincas radiais (inseridas), mecanismos de ponteamento de trinca; b) “pull out” de grafeno, deflexão de trinca e ponteamento de trinca; c) ramo da trinca; e d) “pull out” de grafeno mecanismo de propagação de trinca. (27, 27, 35, 34, 40) (Adaptado de Porwall, 2014) [29]

Whitener Jr em 2014 [24] apresentou uma revisão abordando todos os métodos de obtenção de OGs a partir de fontes grafite e não-grafite. Tais métodos são: clivagem/exfoliação mecânica ou química, deposição de vapor químico, crescimento epitaxial de carboneto de silício e síntese de baixo pra cima de nanofitas de grafeno. De acordo com o autor, o método de exfoliação mecânica apresenta a vantagem de ser simples e barato, porém tem a desvantagem de ser ineficiente para produções em larga escala. Já o e método de clivagem química possui a vantagem de ser barato e passível de uso em larga escala, além de ser mais rápido em relação à clivagem mecânica, porém a desvantagens são: degradação das propriedades elétricas, irreversibilidade e dimensão limitada pelo tamanho do cristal inicial [24].

A tabela 2.1 referida a seguir aborda as vantagens e desvantagens dos métodos de obtenção de grafeno ou OG.

Tabela 2.1 – Comparação de diferentes métodos de produção de grafeno (Whitener, 2014) [24]

Métodos de produção		Vantagens	Desvantagens
Origem grafite	Clivagens mecânica	<ul style="list-style-type: none"> • Simples, barato • Utilizado em materiais com muitas camadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Muito ineficiente para produção em massa • Principalmente poucas para muitas camadas de grafeno
	Exfoliação de fase líquida	<ul style="list-style-type: none"> • Suscetível a demonstrações • Simples e barato • Mais rápido que clivagem mecânica • Menos danoso que a clivagem mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> • Dimensões limitadas pelo tamanho do cristal inicial • Dimensões limitadas pelo tamanho do cristal inicial • Não de alto rendimento
	Redução de Óxido/fluoreto de grafite	<ul style="list-style-type: none"> • Barato • Produção em escala industrial • Reduzido para OGr/OFr • Permite a expansão industrial do grafeno na indústria 	<ul style="list-style-type: none"> • Processo degrada as propriedades eletrônicas • Não reversível completamente • Dimensões limitadas pelo tamanho do cristal inicial
	Exfoliação de componentes intercalados	<ul style="list-style-type: none"> • Mais limpo que a produção e redução de OG • Exfoliação muito eficiente 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer técnica de processamento especial • Dimensões limitadas pelo tamanho do cristal inicial
Origem grafite não	Decomposição de carboneto de silício epitaxial	<ul style="list-style-type: none"> • Produção em larga escala de mono ou poucas camadas • Crescimento direto sobre o substrato • Facilmente transferível para substratos arbitrários 	<ul style="list-style-type: none"> • Requer aparatos e equipamentos especializados • Muito caro para produzir
	Crescimento de “CVD”	<ul style="list-style-type: none"> • Grande Área arbitrária de grafeno • Auto limitante para mono ou poucas camadas • Crescimento de cristal único e grande • Facilmente transferível para substratos arbitrários 	<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho único do cristal limitado pelo tamanho da plataforma de SiC • Ainda um pouco caro comparado ao OG • Transferência pode contaminar ou danificar a folha de grafeno
	Síntese química “Bottom-up”	<ul style="list-style-type: none"> • Automaticamente preciso • Processo químico simples 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixíssimo rendimento • Campo muito novo

Um aumento de produtividade dos OGs foi alcançado por um outro método químico desenvolvido em 1958 por Hummers e Offeman [40], no qual se utilizam como reagentes o grafite, nitrato de sódio, ácido sulfúrico e permanganato de potássio. Marcano et al. [39] apresentaram ainda um aprimoramento desse método, em que o reagente nitrato de sódio foi excluído do sistema de reação, de forma a evitar a formação de gases tóxicos de NO_2 e N_2O_4 [24].

O método de Hummers tem três vantagens importantes sobre as técnicas anteriores: (a) a reação ocorre em poucas horas, (b) o KClO_3 foi substituído por KMnO_4 para aumentar a segurança da reação, evitando a evolução explosiva ClO_2 e (c) o uso de NaNO_3 ao invés de HNO_3 eliminou a formação de névoa ácida. [40] Entretanto, algumas deficiências devem ainda ser sanadas, como a dificuldade de eliminação de íons residuais como Na^+ e NO_3^- por lavagem com água e a liberação de gases tóxicos (NO_2 e N_2O_4) no processo de redução do grafeno. [24]

A síntese de grafeno a partir de grafite em flocos, empregando o processo de exfoliação química, conhecido como método de Hummers aprimorado, tem se mostrado efetivo. A análise por difração de raios X mostrou que durante o processo de síntese ocorre a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio entre planos atômicos do grafite, e que estes grupos podem ser eliminados por redução química, com ácido ascórbico, formando o óxido de grafeno reduzido (OGr). [22]

Sinterização é o processo de manufatura de objetos a partir de pós em que, por aquecimento em temperaturas abaixo do seu ponto de fusão, é promovida a união das partículas por difusão de átomos. Esse processo é geralmente utilizado para fabricação de materiais cerâmicos. Após a obtenção dos pós é realizado um processo de mistura e homogeneização dos constituintes da matriz os quais serão submetidos à conformação e queima/sinterização. A sinterização pode ser realizada usando vários métodos como por exemplo a sinterização convencional, sinterização por plasma pulsado o (SPS - *Spark Plasma Sintering*) e sinterização assistida por micro-ondas. [3]

O SPS por ser um processo mais rápido, consiste em uma técnica que associa pressão e sinterização assistida por eletricidade, diminuindo temperatura e tempo de sinterização, minimizando assim a degradação do carbono presente e também impedindo o crescimento de grão. [29,41,32] O SPS é uma das rotas de processamento para produzir biomateriais em laboratório. Assim, cerâmicas nano-estruturadas ou nano-compósitos podem ser preparados por esta técnica, atingindo

densificação elevada e baixa concentração de defeitos. Estes compósitos nano-estruturados apresentam excelentes propriedades mecânicas, como alta resistência mecânica, dureza elevada etc. [20]

2.2 Zircônia

A zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) é um material largamente utilizado atualmente na Odontologia e vem ganhando destaque devido às suas excelentes propriedades mecânicas e desempenho clínico satisfatório.[1,16,17] Inicialmente foram realizadas pesquisas no campo da ortopedia aplicando-se este material em próteses de cabeça de fêmur, mas falhas em alguns lotes do material o fizeram perder espaço e ser melhor estudado. [2]

A zircônia apresenta um sistema cristalino polimórfico, com a ocorrência das seguintes estruturas: monoclinica (M), quando à temperatura ambiente, sendo estável até 1170°C, quando então, sua estrutura se transforma em tetragonal (T), e cúbica (C), à temperatura de 2370°C. Durante o resfriamento ocorre a mudança de fase de tetragonal a monoclinica (T→M), à aproximadamente 900°C, com um aumento de volume de 3 a 4%. Essa expansão de volume provoca tensões de cisalhamento que causam trincas na zircônia pura. [43]

Para garantir a estabilidade da fase tetragonal em temperatura ambiente, dopantes são adicionados à zircônia, sendo o mais utilizado o óxido de ítria (Y_2O_3) a 3% em mol [43, 44]. De uma maneira geral, a zircônia tetragonal policristalina é um material adequado para aplicações com alta solicitação mecânica e condições extremas de desgaste, pois apresenta valores relativamente elevados de tenacidade à fratura e de resistências mecânica e à abrasão. Quando este material (Y-TZP) é submetido a tensões, ocorre uma modificação cristalina na sua estrutura, com uma mudança da fase de tetragonal para monoclinica (T→M), sendo que esta última tem maior volume e gera tensões de compressão que impedem a propagação de defeitos pré-existent na estrutura do material. [2,13,14] A resistência a compressão é de aproximadamente 2000 MPa.

Em meio fisiológico, no entanto, esta transformação da fase tetragonal para monoclinica (T→M), pode ocorrer na superfície do material quando em função,

deteriorando as propriedades mecânicas da cerâmica, 13,14. Esse processo é usualmente chamado de envelhecimento ou degradação a baixas temperaturas (low temperature degradation, LTD), e consiste em uma deficiência apresentada pela Y-TZP. O consequente aumento de volume dos cristais resulta no surgimento de microtrincas na superfície do material, aumentando a rugosidade superficial e reduzindo significativamente a sua resistência. [6-8, 15,15]

Em meio aquoso e em temperaturas elevadas (200-300°C), condições estas muitas vezes empregadas em processos de esterilização, a formação para a fase monoclinica é acelerada provocando desintegração catastrófica da peça cerâmica. [13,14] Uma das medidas para evitar a degradação hidrotérmica da zircônia inclui a adição de outros componentes à cerâmica, dentre os quais a alumina e nanotubos de carbono. [16,29] Estudos relatam que a adição dessas cerâmicas a uma matriz de Y-TZP também resulta em diminuição da degradação hidrotérmica desse material [18,19].

A zircônia, perante as cerâmicas odontológicas, apresenta maior resistência mecânica em relação às cerâmicas vítreas convencionais. Melhores propriedades mecânicas e estéticas podem ter influência positiva na performance clínica de todas as restaurações cerâmicas. [16,28] De acordo com a literatura, são reportados valores de resistência à flexão (σ_f) entre 680 e 1219 MPa, [1,9,10-12], Módulo de elasticidade (E) entre 8 e 22 [9-12], tenacidade à fratura (K_{Ic}) entre 5,2 a 7,4 MPa.m^{1/2} [9,12,] e dureza Vickers (HV) entre 12 a 13,5 GPa [1,11,12]. Por todos estes parâmetros a zircônia destaca-se e continua sendo objeto de muito estudo e atenção, sendo que constantemente a comunidade científica empenha-se em melhoras dos materiais existente.

2.3 Compósito ZrO₂-OGr

Uma forma de se aumentar a resistência mecânica de materiais cerâmicos é por meio da preparação de compósitos cerâmicos. [45] Compósitos envolvendo zircônia podem ser produzidos por meio da mistura desse material com outros materiais cerâmicos como alumina, nanotubos, grafeno, etc. [18,19]

Vários mecanismos de reforço estrutural foram identificados em compósitos de grafeno em matriz cerâmica (GCMCs - *Graphene Composite Matrix Ceramics*). Eles podem ser diferenciados dos que ocorrem no compósito cerâmico (CMC - *Composite Matrix Ceramic*) contendo nanotubos de carbono (CNT – *carbon nanotubes*).[29] Os resultados indicam aprimoramentos similares nas propriedades mecânicas destes compósitos com CNT, como o aumento de 235% em tensão de fratura após adição de apenas 1,5vol%. Muita atenção tem sido focalizada em descrever os mecanismos de aumento de resistência mecânica com adição destes tipos de nanopartículas. [35] Bocanegra-Bernal et al, em 2011, apresentaram um trabalho avaliando a resistência à degradação hidrotérmica do compósito de ATZ (Alumina + ZrO_2) reforçado por NTC em próteses de quadril sugerindo um aumento das propriedades mecânicas. [37]

Silva LH, em 2015, abordou uma técnica para a síntese nanocompósito de Y-TZP reforçado por CNT para aplicação na área odontológica. O método e tratamento mostraram-se viáveis para a confecção do compósito, mas precisam ser otimizados para evitar defeitos na matriz que diminuem o desempenho mecânico do material. [34]

Reforço com compostos oriundos de cadeia carbônica são alternativas para o aprimoramento das cerâmicas à base de zircônia, sendo CNTs comumente os mais utilizados. No caso do uso do grafeno e seus semelhantes, poucos estudos foram apresentados na literatura referentes à aplicação destes em matriz de ZrO_2 , sobretudo sobre a sua aplicabilidade em odontologia. O grafeno também é relativamente fácil de produzir, barato e potencialmente tem menos riscos a saúde em comparação com CNTs.[46] Tendo em conta estas vantagens e suas excelentes propriedades, a incorporação de grafeno em cerâmica para a produção de compostos cerâmicos reforçados, tem um grande potencial. [29] O grafeno tem propriedades semelhantes em comparação com os nanotubos de carbono. A principal vantagem do grafeno, no entanto, refere-se à maior área superficial e menor tendência a formar aglomerados, tornando mais fácil a dispersão em uma matriz. [12] Li et al relataram experimento para obtenção de compósito cerâmico zircônia-grafeno. A adição de grafeno (1% em massa) resultou em boa homogeneidade na matriz de zircônia, demonstrando ainda que o material resultante apresentou boa resistência ao desgaste com uma redução de 50% em relação à zircônia sem adição de grafeno. [32]

Teymourian et al. relatam a síntese do composto zircônia/óxido de grafeno reduzido (OGr), por meio de uma rota hidrotermal simples de uma etapa, onde a redução de OG e a geração “in situ” de nanopartículas de zircônia ocorrem simultaneamente. Em seus experimentos, análises de caracterização indicaram a dispersão homogênea das partículas de zircônia e das folhas de grafeno reduzido. [33] Porwall et al. utilizou o grafite oxidado pelo método de Hummers, que disperso em solvente, por ultrassonificação, gera o óxido de grafeno (OG). A suspensão foi misturada ao pó cerâmico utilizando processo coloidal. A Sinterização por pressão uniaxial assistida por centelha de plasma (SPS) causa alinhamento preferencial de grafeno na matriz cerâmica, direcionando a propriedades altamente anisotrópicas. [29]. No entanto, a estabilidade do grafeno durante o processamento em altas temperaturas é desconhecido e precisa ser investigado.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e caracterizar um novo compósito de zircônia reforçada com grafeno, objetivando sua aplicação em Odontologia por meio de infraestruturas de próteses fixas e sobre implantes.

O objetivo específico foi avaliar o efeito do pó de partida, da concentração de grafeno e da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de um compósito Y-TZP/grafeno:

- Dureza
- Tenacidade à fratura

A hipótese nula testada foi a de que não há efeito do pó de partida, da concentração de grafeno e da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas do compósito desenvolvido.

A Hipótese alternativa foi de que o compósito desenvolvido melhorou as propriedades mecânicas estudadas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Para o desenvolvimento deste estudo, foram utilizados os seguintes materiais.

4.1.1 Para síntese do grafeno:

- grafite natural em flocos (procedência Sigma-Aldrich);
- ácido sulfúrico (H_2SO_4) grau analítico;
- ácido fosfórico (H_3PO_4) grau analítico;
- permanganato de potássio (KMnO_4) grau analítico;
- solução aquosa a 30% V/V de peróxido de hidrogênio grau analítico (H_2O_2);
- solução aquosa a 30% de ácido clorídrico grau analítico (HCl);
- etanol grau analítico.

4.1.2 Para síntese da zircônia estabilizada por ítria:

- Solução de oxicloreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio com pureza 99,5% em massa de $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ (procedência IPEN);
- Cloreto de ítria obtido por dissolução do respectivo óxido, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência Aldrich;
- Os demais reagentes (hidróxido de amônio, etanol e butanol) foram de grau analítico.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese do Óxido de grafeno reduzido

O processo de obtenção de óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado por Marcano et al [39] e Cordeiro et al [22] consiste na preparação de uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (Merck) na proporção de 9:1, que foi adicionada sobre

grafite em flocos (Sigma-Aldrich) e KMnO_4 (Merck). Esta mistura foi aquecida, sob agitação, a 50°C por 12 horas, e resfriada à temperatura ambiente, adicionando-se, em seguida, H_2O_2 (30% V/V). O sólido foi separado por decantação e a suspensão foi lavada diversas vezes com H_2O Deionizada e separada por centrifugação, sendo então lavado com solução aquosa de HCl a 30% e finalmente com etanol. Todo este processo de lavagem foi acompanhado e verificado por testes com AgNO_3 a partir do sobrenadante.

O gel de aspecto escurecido obtido foi, então, submetido à secagem em estufa a 60°C por ~3 dias. O aspecto de gel foi reduzido a flocos e folhas acastanhadas (Figura 4.1), as quais foram desagregadas manualmente em almofariz de ágata para obtenção de um pó fino de coloração acastanhada/enegrecida.

Em seguida, uma nova etapa foi iniciada, que envolveu a redução química do OG obtido a partir dissolução de 0,5 g de OG em 500 ml de H_2O . Esta suspensão foi ultrassonificada por 1h e posteriormente adicionaram-se 5g de Ácido Ascórbico, o qual foi aquecido a 90°C com agitação em chapa de aquecimento eletromagnética durante mais uma hora. Finalizado o aquecimento manteve-se a agitação constante por mais 24 horas. Iniciou-se nova etapa de lavagem por centrifugação associada a ultrassonificação com acetona.

Novamente um gel de aspecto escurecido foi obtido e então submetido à secagem em estufa a 60°C por mais 3 dias. O gel apresentou novos flocos e folhas enegrecidas (Figura 4.1), as quais foram desagregadas manualmente em almofariz de ágata para obtenção de um pó final.

Figura 4.1 - Processo de síntese do grafeno: (A) Aspecto do OG durante lavagem; (B) OG Após secagem em estufa; (C) Aspecto do OGr durante lavagem; (D) OGr após secagem em estufa

4.2.2 Síntese da Zircônia

Os géis de zircônia estabilizada foram preparados pela rota de coprecipitação de hidróxidos, em meio amoniacal [34,35], cujo procedimento de síntese consistiu da adição da mistura de cloretos dos metais de interesse (zircônio e ítrio) nas proporções desejadas na solução de hidróxido de amônio de concentração 7 molar, sob agitação (Figura 4.2). Para assegurar boa homogeneização, a solução foi mantida em agitação por 15 minutos após a precipitação.

Os precipitados obtidos, de aspecto gelatinoso, foram submetidos a duas etapas de lavagem (Figura 4.2): primeiramente com água para a eliminação de íons cloreto. Esse procedimento foi constantemente aferido por meio de teste do sobrenadante realizado com AgNO_3 . Durante a secagem, a presença de água induz a formação de aglomerados fortes. Para contornar esta situação, foi realizada uma segunda lavagem com etanol para eliminação desses aglomerados. Por fim, realizamos uma lavagem complementar com n-butanol seguida de um repouso por 24 horas.

Uma nova etapa foi iniciada com este precipitado em n-butanol. Essa etapa foi a destilação azeotrópica (Figura 4.2) que tem como finalidade a remoção da água remanescente. O azeótropo de n-butanol e água permite a evaporação da água à temperatura de 92,5°C antes mesmo da evaporação completa do n-butanol a 118°C.

Um precipitado com aspecto farináceo foi obtido e então submetido a secagem em estufa a 80°C por 24 h. O pó foi então desagregado em almofariz de ágata e submetido a uma etapa de calcinação para eliminação de qualquer contaminante. A calcinação consistiu no aquecimento dos pós a 200, 300, 500 e 800°C totalizando 3 h de ciclo. Após resfriamento à temperatura ambiente, os pós foram submetidos a uma etapa de moagem com duração de 4 h em moinho de alta energia, utilizando meio alcoólico (etanol) e esferas de zircônia como meio de moagem. A solução foi submetida novamente a secagem em estufa a 80°C por 24 h e por fim o pó foi desagregado em almofariz de ágata e peneirado.

Figura 4.2 - Processo de síntese da Y-TZP: (A) Coprecipitação dos óxidos em meio amoniacal; (B) Filtragem e lavagem em funil de Buchner; (C) Destilação azeotrópica

(A)

(B)

(C)

4.2.3 Síntese do composto zircônia-grafeno

O processo de mistura foi idealizado e realizado variando-se as concentrações de grafeno em matriz de Y-TZP (Figura 4.3). As concentrações foram estipuladas em %massa. Primeiramente os OGr eram mensurados e adicionados a

20 ml do solvente orgânico dimetilformamida (DMF), o qual era ultrassonificado durante 1 h para boa dispersão do grafeno na solução. Em seguida adicionou-se o pó de Y-TZP e realizou-se nova ultrassonificação com duração de 1 h e posterior agitação em chapa magnética por mais 24 h.

A solução acinzentada obtida foi levada em estufa a 90°C por 3 dias para secagem. Realizou-se um novo desaglomeramento em almofariz de ágata obtendo-se assim um pó bem fino e homogêneo. Por fim, este pó foi acondicionado em um cadinho de alumina e submetido a um tratamento térmico em forno a 250°C por 1 h para fazer a eliminação total de impurezas orgânicas e resquícios do solvente orgânico DMF. Este processo foi idealizado e validado após realização de estudos de dilatometria inicial.

Figura 4.3 Aspecto macroscópico dos pós obtidos em cada grupo

4.2.4 Confeção dos espécimes

O processamento cerâmico englobou etapas de conformação de discos utilizando-se uma matriz metálica de tungstênio, seguida por prensagem uniaxial hidráulica e finalizada pela sinterização, podendo esta ser em atmosfera de argônio, no caso da sinterização tradicional em forno do tipo tubular, ou em vácuo, quando submetido a sinterização por “Spark Plasma” (SPS).

Para a sinterização tradicional em atmosfera inerte, para a conformação dos espécimes, foi utilizada uma matriz metálica cilíndrica com 5 mm de diâmetro interno e uma pressão de aproximadamente 100MPa. Como os espécimes

apresentavam pequeno diâmetro, foi preciso fazer uma compensação aumentando-se o seu comprimento para ~6 mm. Um espécime de cada grupo foi sinterizada em forno do tipo tubular (1600 series, CM furnaces inc., EUA) em duas temperaturas (1350°C e 1400°C), e também se variando a atmosfera de sinterização, podendo conter ou não gás H₂. A taxa de aquecimento e o patamar foram mantidos iguais para ambas as condições (10°C/min até 800°C e de 5°C/min até a temperatura final, e patamar de 1 hora na temperatura máxima).

No processo de sinterização por “Spark Plasma” ou assistido eletricamente foi utilizada uma matriz de grafite de alta densidade com diâmetro interno de 14 mm. Essa sinterização exige o uso de uma folha de grafite para vedação e aumento de condutividade elétrica. A matriz preparada contendo o compósito cerâmico foi então posicionada no forno do tipo SPS (SPS 1050, SPS Sinter, Japão) e sinterizada às temperaturas de 1350°C e 1100°C com patamar de 6 min e pressão uniaxial de 30 MPa.

4.3 Caracterização física dos pós

4.3.1 Análise Termo-Gravimétrica (TGA)

Quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura. TGA é a técnica termoanalítica que acompanha a variação de massas do espécime em função da temperatura (análise de decomposição). Para sua realização, foi utilizada uma termobalança que permitiu a pesagem contínua do espécime em função da temperatura com o intuito de verificar a temperatura em que o material alcançou sua estabilidade estrutural. Vale ressaltar que a TGA foi realizada apenas para os grupos de menor e maior concentração (0,01% e 2,00%), além do grupo controle (zero ou também chamado de Y-TZP).

4.3.2 Espectroscopia (FT-IR)

A forma de detecção de partículas mais usada na literatura é a técnica de medida da intensidade de luz espalhada, Espectroscopia infravermelho com

transformada de Fourier, na qual um feixe de luz incide sobre a superfície da lâmina, resultando em um feixe refletido de forma especular e uma porção de luz refletida difusamente. Para esta análise, foram levados ao Espectômetro FT-IR Thermo Nicolet 670 Nexus (Thermofisher Scientific) as frações dos OG e OGr, a fim de caracterizá-los pelas ligações químicas presentes (bandas) constituintes destes materiais.

4.3.3 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é a ferramenta utilizada para a caracterização das fases cristalinas constituintes dos compósitos em estudo. As análises foram realizadas em difratômetro de raio X (D8 Advance 3kW, Bruker, Alemanha), com tensão de 45 KV, corrente de 40 mA, radiação Cu-K α , $\lambda=1,54060$ Å, na faixa de ângulo 2θ entre 5° e 80° , passo angular de $0,02^\circ$. Essa análise foi realizada para os pós OG e OGr, e nas condições apresentadas para os materiais sinterizados.

4.4 Caracterização dos espécimes sinterizados

4.4.1 Difração de raios X

As análises foram realizadas em difratômetro de raio X (D8 Advance 3kW, Bruker, Alemanha), com tensão de 45 KV, corrente de 40 mA, radiação Cu-K α , $\lambda=1,54060$ Å, na faixa de ângulo 2θ entre 20° e 80° , passo angular de $0,02^\circ$. Os dados obtidos foram comparados e checados com fichas catalográficas do ICDD (International Centre Diffraction Data) para identificação dos picos encontrados nos difratogramas.

4.4.2 Densidade

A densidade aparente dos espécimes foi obtida por meio do método de Arquimedes. Foram aferidas, em uma balança analítica (H35AR, Mettler, Zurique, Suíça), as massas dos espécimes secos e imersos em um béquer contendo água destilada. A densidade do espécime (ρ) foi calculada de acordo com a fórmula a seguir:

$$\rho = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{água}}}{m_u - m_i}$$

onde, m_s , m_u e m_i são as massas do espécime seco, úmido e imerso em água, respectivamente, e $\rho_{\text{água}}$ (g.cm^{-3}) a densidade da água na temperatura em que as medidas foram obtidas.

Para determinação da densidade teórica do compósito zircônia-grafeno nas diversas concentrações, foi utilizada a regra das misturas expressa na fórmula abaixo.

$$\rho_{\text{compósito}} = (\rho_a \cdot x_a) + (\rho_b \cdot x_b)$$

onde, ρ_a e ρ_b , são as densidades teóricas dos óxidos A e B; x_a e x_b são as frações volumétricas dos respectivos óxidos; por fim $\rho_{\text{compósito}}$ = densidade teórica do compósito (g.cm^{-3}).

4.4.3 Microscopia Eletrônica MEV-FEG

Foram obtidas micrografias em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) (TEM JEM 1010, JEOL, Tóquio, Japão) para caracterizar a morfologia do material. As superfícies observadas foram as superfícies de fratura dos espécimes cerâmicos fraturados manualmente.

4.4.4 Tenacidade à fratura e dureza Vickers

A tenacidade à fratura (K_{Ic}) foi determinada pelo método IF (*indentation fracture*). As amostras do grupo de sinterização convencional foram cortadas longitudinalmente em máquina de cortes de precisão, utilizando disco diamantado. (Isomet 1000, Buehler, EUA). As amostras sinterizadas por Spark Plasma apresentaram espessura reduzida e área superficial extensa, não sendo viável o seu corte transversal. Em seguida, as amostras foram embutidas em resina fenólica (Baquelite) (Simplimet 1000, Buehler, EUA) e posteriormente foram submetidas ao processo de acabamento e polimento especular em politriz semiautomática (Ecomet 250 pro, Buehler, EUA) com o auxílio de soluções diamantadas de 15, 9, 6, 3 e 1 μm .

As impressões Vickers foram realizadas em um macrodurômetro (Buehler, Macro vickers, 5112, EUA) com indentador Vickers, utilizando-se carga de 5 kgf predefinida a partir de testes de carga e tempo de penetração de 15 s. Foram realizadas 5 impressões em cada amostra.

Para o cálculo da tenacidade à fratura (K_{Ic}) foram medidas as diagonais das impressões (2a) e as trincas radiais superficiais formadas ao redor das mesmas (2c) e aplicadas à seguinte equação:

$$K_{Ic} = 0,0824 \cdot \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right)$$

onde:

K_{Ic} – tenacidade à fratura;

P – carga de inpressão;

c – tamanho da trinca;

O valor de dureza Vickers, HV (em MPa), foi obtido pela equação a seguir:

$$H = 1,8544 \left(\frac{F}{d^2} \right)$$

Onde:

F - força aplicada (em N)

d - comprimento médio da diagonal da impressão (em mm).

A equação utilizada foi definida após obtenção de imagens das impressões e trincas evidenciando o tipo de trinca presente, neste caso o observado em microscópio eletrônico de varredura de elétrons retro-espalhado (Tabletop TM3000, Hitachi, Japão), após polimento brando foram trincas do tipo radial-mediana (Figura 4.4).

Figura 4.4 - Fotomicrografias de Impressões do endentador tipo Vickers para análise do tipo de trinca Radial mediana; (A) Antes do polimento (B) Após polimento, trincas menos evidentes

(A)

(B)

4.5 Análise estatística dos resultados

Os resultados obtidos nos ensaios de propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) foram analisados estatisticamente por meio do teste de análise de variância de um fator (ANOVA) e teste de Tukey com nível global de significância de 5% a fim de determinar as diferenças estatísticas entre os grupos experimentais estudados.

5 RESULTADOS

5.1 Análise termogravimétrica -TGA

Figura 5.1 - Análise termogravimétrica dos pós com diferentes concentrações de grafeno expressa pela perda de massa (%) em relação à temperatura (°C)

Na figura 5.1, observa-se que houve perda expressiva de massa com o aumento da temperatura para todos os grupos, independentemente da presença ou não de óxido de grafeno reduzido na composição. Para o grupo controle (Y-TZP), a perda de massa foi constante e se deu de forma contínua. Para o grupo contendo 0,01% de OG, a perda de massa não se mostrou tão regular em função da temperatura, sendo que é possível notar uma queda de massa mais acentuada ao redor de 250°C. Já o grupo com 2,00% de OG apresentou uma perda de massa mais acentuada até 550°C, ficando bem menos acentuada após essa temperatura.

5.2 Dilatometria

5.2.1 Dilatometria inicial

Figura 5.2 - Análise da retração do compósito em função do teor de grafeno expresso pela variação do comprimento (%) em relação à temperatura (°C)

Na figura 5.2 observa-se uma curva de retração com forma anômala para materiais cerâmicos, pois o esperado era o padrão que está mostrado na figura 5.3. Para o grupo contendo 0,01% de OGr, uma expansão inesperada aconteceu na temperatura de 400°C; além disso, a retração mensurada para esse grupo formou um patamar na região de 90% após atingir a temperatura de aproximadamente 1200°C. No grupo contendo 2,00% de OGr, a retração também formou um patamar na região de 60% após atingir a temperatura de 600°C.

5.2.2 Dilatometria pós-tratamento

Figura 5.3 - Análise da retração do material expresso pela variação do comprimento (%) em relação à temperatura (°C) após tratamento térmico. O tratamento consiste no aquecimento do material a 250°C durante 1h com a finalidade de eliminação completa do solvente orgânico utilizado na mistura dos materiais.

A figura 5.3 mostra curvas de retração mais condizentes com este tipo de material cerâmico em relação ao que foi apresentado na figura 5.2. Para ambos os grupos, a retração máxima acontece por volta de 1400°C. Entretanto é importante notar que o grupo contendo 0,01% de OG apresentou retração total de aproximadamente 25% enquanto que o grupo contendo 2,00% de OG apresentou retração máxima de aproximadamente 22%.

5.3 Espectroscopia (FT-IR)

5.3.1 Óxido de grafeno

Figura 5.4 - Espectroscopia Infravermelho (FT-IR) caracterizando duas frações obtidas na produção de óxidos de grafeno (OG)

Para ambas as frações (1A e 1B) foram encontradas bandas em 3430 cm⁻¹, correspondente ao grupo hidroxila (-OH), além de bandas em 1720 cm⁻¹ correspondente ao grupo carbonila (C=O) presente na superfície do grafeno caracterizando o óxido, além de bandas em 1580cm⁻¹ que correspondem aos carbonos aromáticos da estrutura.

5.3.2 Óxido de grafeno reduzido

Figura 5.5 - Espectroscopia Infravermelho (FT-IR) caracterizando duas frações óxidos de grafeno submetidos ao processo de redução em meio ácido obtendo-se assim óxido de grafeno reduzido (OGr)

Para ambas as frações (1A e 1B) foram encontradas bandas em 3430 cm⁻¹ condizente com grupo hidroxila (-OH), em níveis menores comparados aos OG (figura 5.4) demonstrando a efetividade do processo de redução, além de bandas em 1622 cm⁻¹ específicas do grupamento de carbono aromático.

5.4 Difração de Raios X

5.4.1 Óxido de grafeno reduzido

Figura 5.7 - Difração de Raio X comparando frações de OGr obtidas após processo de redução química dos OG

Neste gráfico observa-se que ambas a frações apresentam os mesmos picos (26 e 43°), porém com intensidades diferentes. Esses picos são condizentes com OGr apresentando um pico a 26°. [22]

5.4.2 Sinterização convencional

Figura 5.8 - Difração de Raio X apresentando as estruturas cristalinas presentes em cada grupo obtidas após processo de sinterização em forno convencional e identificação da fase tetragonal de acordo com ficha 048/0224 ICDD

Para todos os grupos, observa-se um predomínio de Y-TZP na forma cristalina tetragonal, como demonstrado pelos picos vistos em 30, 34, 35, 50 e 60° de acordo com a ficha 048/0224 ICDD. Notou-se também a presença de zircônia nas fases cristalinas monoclinica* (ICDD 081/1319) e cúbica** (ICDD019/1642).

5.4.3 Sinterização por Spark Plasma (SPS)

Figura 5.9 - Difração de Raio X apresentando as estruturas cristalinas presentes em cada grupo obtidas após processo de sinterização em forno SPS e identificação da fase tetragonal de acordo com ficha 048/0224 ICDD

Para todos os grupos, observa-se um predomínio de Y-TZP na forma cristalina tetragonal, como demonstrado pelos picos vistos em 30, 34, 35, 50 e 60° de acordo com a ficha 048/0224 ICDD. Notou-se também a presença de zircônia nas fases cristalinas monoclinica* (ICDD 081/1319) e cúbica** (ICDD 019/1642).

5.5 Densidade

5.5.1 Sinterização convencional

Tabela 5.1 - Densidade obtida para os grupos submetidos ao processo de sinterização em forno tubular convencional, em função da variação de concentrações, temperatura e tipo de atmosfera, ou seja, na presença ou na ausência de gás H₂

Teor de grafeno	Densidade teórica (g.cm ⁻³)	1350°C		1400°C			
		com H ₂		com H ₂		sem H ₂	
		Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
zero	6,10	---	---	5,63	92,41	5,90	96,76
0,01%	6,09	5,75	94,49	5,18	85,02	5,30	86,95
0,05%	6,09	5,65	92,91	5,28	86,66	5,67	93,15
0,10%	6,08	5,68	93,59	4,74	77,87	5,42	89,05
0,50%	6,03	5,44	90,30	5,39	89,39	5,30	87,84
1,00%	5,96	5,55	90,22	5,31	88,97	5,00	83,82
2,00%	5,84	5,38	92,32	5,10	87,27	5,06	86,73

Na tabela 5.1, observa-se que nenhum dos grupos alcançou a densidade teórica do material em nenhuma das temperaturas estudadas. Na temperatura de sinterização de 1350°C o grupo contendo 0,01% de grafeno obteve o maior valor de densidade, 5,75 g/cm³ e uma densidade relativa de 94,49%. Na temperatura de sinterização de 1400°C com presença de H₂, observa-se que, para todos os grupos, os valores de densidade relativa diminuíram em relação àqueles medidos a 1350°C, sendo que o grupo sem grafeno apresentou o maior valor de densidade relativa (92,41%).

Para a temperatura de 1400°C, foi realizada também uma sinterização em atmosfera de Argônio sem a presença do gás H₂. Nesta condição, alguns valores de densidade relativa aumentaram e outros diminuíram em relação àqueles obtidos na sinterização com presença de H₂. Para os grupos sem grafeno e com adição de 0,01%; 0,05% e 0,10%, os valores de densidade aumentaram; para os demais grupos os valores de densidade diminuíram. O maior valor de densidade relativa obtida nesta condição foi o do grupo controle (96,76%).

5.5.2 Sinterização por Spark Plasma (SPS)

Tabela 5.2 - Densidade obtida para os grupos submetidos ao processo de sinterização em forno SPS, em função da concentração e de temperatura

	Densidade teórica (g.cm ⁻³)	1350°C		1100°C	
		Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Densidade (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)
Y-TZP	6,10	5,79	94,99	5,35	87,85
0,01%	6,09	5,99	98,30	5,49	90,05
0,05%	6,09	5,82	95,52	-----	-----
0,50%	6,03	5,95	98,73	-----	-----

A tabela 5.2 mostra que nenhum dos grupos estudados alcançou a densidade teórica do material. Na temperatura de sinterização de 1350°C, o grupo contendo 0,50% de grafeno obteve o maior valor de densidade relativa (98,73%). O grupo contendo 0,01% de grafeno também apresentou boa densificação com densidade relativa de 98,30%. Na temperatura de 1100°C, os valores de densidade diminuíram consideravelmente em relação àqueles obtidos a 1350°C, sendo que o maior valor encontrado foi para o grupo contendo 0,01% de grafeno (90,05%).

5.6 Dureza Vickers e Tenacidade à fratura

5.6.1 Sinterização convencional

Tabela 5.3 - Médias de Dureza Vickers (GPa), Tenacidade à fratura $\text{MPa.m}^{1/2}$ e seus respectivos desvios-padrão dos grupos submetidos ao processo de sinterização em forno tubular convencional que corresponderam aos melhores valores de densidade

	Densidade teórica (g.cm^{-3})	Densidade (g/cm^3)	Densidade Relativa (%)	Dureza Vickers (GPa)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
Y-TZP (c/H₂)	6,10	5,63	92,41	$9,68 \pm 0,41$ a	$7,08 \pm 0,54$ a
Y-TZP	6,10	5,90	96,76	$8,83 \pm 0,39$ a	$7,16 \pm 0,69$ a
0,05%	6,09	5,67	93,15	$9,41 \pm 0,48$ a	$8,33 \pm 2,11$ a
0,10%	6,08	5,42	89,05	$8,23 \pm 1,56$ a	$7,11 \pm 0,59$ a
2,00%	5,84	5,06	86,73	$6,13 \pm 0,69$ b	$7,06 \pm 0,59$ a

*Letras diferentes representam diferença estatisticamente significativa

A tabela 5.3 indica que o grupo contendo 2% de grafeno apresentou valor de dureza ($6,13 \pm 0,69$ GPa) significativamente inferior a todos os valores medidos para os outros grupos experimentais, os quais apresentaram valores de dureza semelhantes. O maior valor de tenacidade à fratura observado foi o do grupo contendo 0,05% de grafeno ($8,33 \pm 2,11$ $\text{MPa.m}^{1/2}$), no entanto, todas as médias de tenacidade obtidas foram estatisticamente semelhantes.

5.6.2 Sinterização por Spark Plasma (SPS)

Tabela 5.4 - Médias de Dureza Vickers (GPa), Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$) e seus respectivos desvios-padrão dos grupos submetidos ao processo de sinterização em forno SPS

	Densidade teórica (g.cm^{-3})	Densidade (g.cm^{-3})	Densidade Relativa (%)	Dureza Vickers (GPa)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)
Y-TZP	6,10	5,79	94,99	$12,35 \pm 0,19$ a	$7,16 \pm 0,48$ ab
0,01%	6,09	5,99	98,30	$12,21 \pm 0,21$ a	$6,10 \pm 0,51$ b
0,05%	6,09	5,82	95,52	$11,44 \pm 0,16$ b	$7,78 \pm 0,38$ a
0,50%	6,03	5,95	98,73	$12,10 \pm 0,23$ a	$7,77 \pm 1,17$ a

*Letras diferentes representam diferença estatisticamente significativa

A tabela 5.4 mostra que a dureza obtida para o grupo contendo 0,05% de grafeno ($11,44 \pm 0,16$ GPa) foi estatisticamente inferior às médias obtidas para os outros grupos, as quais foram semelhantes entre si. Com relação à tenacidade à fratura, nota-se que o grupo contendo 0,01% de grafeno obteve valor semelhante àquele obtido para o controle e significativamente menor em relação aos grupos contendo 0,05 e 0,5% de grafeno.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

5.7.1 Sinterização convencional

As figuras 5.10 e 5.11 mostram fotomicrografias de área fraturada dos espécimes sinterizados de modo convencional.

Figura 5.10 - Fotomicrografias do Y-TZP pura submetido a sinterização convencional

A figura 5.10 mostra a superfície de fratura da Y-TZP sem adição de grafeno com grãos cristalinos na ordem de 0,4 μ m, nota-se também na figura 5.10 D alguns poros que se mantiveram após sinterização.

Figura 5.11 - Fotomicrografias do grupo contendo 0,05% de grafeno submetido a sinterização convencional

Na figura 5.11 nota-se nos diferentes aumentos a presença de estruturas a circulares e em forma de placa da ordem de 20 µm sugestivos de partículas de óxido de grafeno reduzido adicionados ao material. Em (E) nota-se um grande defeito presente no material após sinterização.

5.7.1 Sinterização por Spark Plasma (SPS)

As figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam as superfícies de fratura dos espécimes sinterizados por Spark Plasma.

Figura 5.12 - Fotomicrografias do grupo Y-TZP submetido a sinterização por Spark Plasma

A figura 5.12 mostra a superfície de fratura da Y-TZP sinterizada por SPS sem adição de grafeno, notam-se grãos na forma de poliedros com tamanho da ordem de 1 µm, o qual é maior do o observado no material sinterizado convencionalmente, (figura 5.10 -C).

Figura 5.13 - Fotomicrografias do grupo contendo 0,01% de grafeno submetido a sinterização por Spark Plasma

(A)

(B)

(C)

Figura 5.14 – Fotomicrografias do grupo contendo 0,05% de grafeno submetido a sinterização por Spark Plasma

Figura 5.15 - Fotomicrografias do grupo contendo 0,50% de grafeno submetido a sinterização Spark Plasma

Os materiais com adição grafeno e sinterizados por SPS, (figuras 5.13, 5.14 e 5.15), apresentaram grãos um pouco menores da ordem de 0,7 µm. Em todas as imagens dos materiais contendo grafeno, é difícil comprovar a sua presença, embora na figura 5.14-D é possível notar uma estrutura alongada sugestiva de OGr. De modo geral, os materiais sinterizados por SPS pareceram estar mais bem sinterizados em comparação aos sinterizados de forma convencional.

Figura 5.16 - Fotomicrografias de trinca radial em impressão do tipo Vickers do grupo contendo 0,50% de grafeno submetido a sinterização por Spark Plasma

Imagens MEV feixes secundários de região de trinca radial gerada pela impressão Vickers demonstrando os mecanismos de tenacificação presentes no material. Possível perceber mecanismo de ponteamto de trinca além de deflexão de trinca. Imagem 5.16-E apresenta uma imagem característica da presença de OGr intimamente relacionada ao mecanismo de tenacificação.

6 DISCUSSÃO

Durante o desenvolvimento desse trabalho, muitos obstáculos foram encontrados e tiveram que ser superados. Toda a metodologia utilizada nesta pesquisa foi realizada de forma a se caracterizar e compreender o novo compósito que foi desenvolvido.

A termogravimetria permitiu observar o comportamento de perda de massa do material quando submetido ao aquecimento em ar, ou seja, sem a presença de uma atmosfera controlada. Essa análise mostrou a diferença entre os termogramas de retração em massa de uma Y-TZP pura, ou seja, sem adição de grafeno, e do compósito Y-TZP/grafeno contendo a mínima e a máxima concentração de grafeno utilizadas no estudo (0,01 e 2,0%). Foi interessante observar que houve uma certa semelhança entre as curvas dos compósitos que continham grafeno, porém o grupo contendo 0,01% de grafeno não apresentou uma queda na curva tão acentuada em comparação grupo 2,0%, além de que a sua retração final foi menor. Este é um comportamento que tem uma certa lógica considerando-se que os compostos à base de carbono, quando submetidos ao aquecimento em atmosfera contendo oxigênio, passam por um processo de queima/decomposição e deixam de existir ao se atingirem temperaturas entre 250 e 600°C [47]. De fato, ambos os materiais contendo grafeno apresentaram uma mudança no comportamento da curva que se iniciou por volta dos 250°C; no entanto, no grupo contendo 2,00% de grafeno, esta queda foi mais acentuada até por volta dos 600°C. Como o grupo 0,01% continha uma quantidade ínfima de grafeno, a diminuição de massa não foi tão evidente, pois o grafeno presente neste material foi consumido rapidamente.

Algo que chamou a atenção na análise termogravimétrica foi o fato da perda de massa do grupo controle (Y-TZP) ter sido bem maior do que aquelas mensuradas para os grupos contendo grafeno. Uma possível explicação seria a existência de um passo adicional de aquecimento do compósito durante a sua produção que pode ter ajudado na eliminação alguns vestígios ou impurezas incorporadas ao processo de síntese da zircônia, como por exemplo, etanol e butanol.

O estudo de dilatometria demonstrou um problema a ser contornado no processamento do compósito. Na figura 5.2 observamos para duas concentrações do compósito um padrão de curva anômalo, com a presença de uma expansão

durante a densificação. Uma possível explicação para essa expansão seria a formação de gases durante o aquecimento, resultante da combustão do grafeno ou de algum outro componente orgânico. Entretanto, como a análise foi feita em atmosfera de argônio, a possibilidade de combustão do grafeno foi descartada. Portanto, acredita-se que o elemento que entrou em combustão tenha sido o solvente orgânico (DMF) utilizado no processo de mistura dos pós.

Para resolver esse problema de combustão do solvente DMF, decidiu-se eliminar esse solvente durante o processamento do pó. Como o ponto de ebulição do DMF está em torno de 153°C [48], o processo de secagem inicialmente utilizado não estava conseguindo eliminá-lo pois a temperatura estava em torno de 90°C. Sendo assim, um novo processamento dos pós foi proposto adicionando-se um tratamento térmico a 250°C durante 1 hora. Os novos ensaios de dilatometria realizados (figura 5.3) mostram que o tratamento térmico foi capaz de eliminar o solvente pois foram obtidas as curvas mais condizentes com o que se esperava para uma Y-TZP.

É importante observar na figura 5.3 que a retração observada para o grupo 2,00% foi menor que aquela do grupo 0,01%, sugerindo assim que o grafeno em elevada quantidade impediu a compactação e densificação da zircônia[41]. Este fato merece ser mais bem estudado em trabalhos futuros por meio de estudos de densidade.

O processo de síntese do grafeno, embora bem reportado na literatura, deve ser bem avaliado e controlado para obtenção de um material fidedigno, limpo e que de fato corresponda a um composto à base de carbono com propriedades correspondentes à do grafeno e não de outros materiais como o grafite, por exemplo. As espectroscopias FT-IR ou Raman são as melhores ferramentas para analisar a composição das ligações químicas presentes. A figura 5.4 apresenta o aspecto FT-IR do OGr obtido no presente estudo. Observa-se sucesso do processo de redução química a partir do ácido ascórbico. A informação mais importante extraída deste gráfico foi a menor concentração de hidroxila (H-O), o que indica que houve efetividade no processo de redução do grafeno [22], ou seja, a eliminação/diminuição da quantidade de oxigênio presente na estrutura do material.

Outro método usado para a caracterização do material sintetizado foi a difratometria de raios X (DRX). Na figura 5.6, observamos um conjunto de picos na

faixa entre 26 e 36°, na figura 5.7 esses picos ficaram entre 26 e 42°, indicando a presença óxido de grafeno reduzido [22].

Um dos objetivos deste trabalho foi avaliar a eficiência de um processo de sinterização convencional em comparação com um processo menos frequentemente reportado na literatura, que é a sinterização por Spark Plasma (SPS). A figura 5.8 mostra que, independentemente da concentração e da composição da atmosfera usada no processo de sinterização, as amostras sinterizadas apresentaram basicamente zircônia em sua fase cristalina tetragonal. Esta fase cristalina, em comparação com as outras fases da zircônia (cúbica e monoclinica) é a que apresenta as melhores propriedades mecânicas[39]. Sendo assim, acredita-se que a adição do grafeno à zircônia não afetou a sua fase cristalina básica composta por fase tetragonal. A sinterização por SPS também não causou mudanças significativas no tipo de fase cristalina da zircônia.

Para cada composição de compósito desenvolvida, foram calculadas suas respectivas densidades teóricas por meio da regra das misturas. Na tabela 5.1, nota-se que nenhuma das composições testadas alcançou a densidade teórica do material, sendo assim nenhum grupo atingiu as propriedades máximas esperadas, independentemente da temperatura de sinterização e da presença de hidrogênio. As densidades mensuradas devem ter sido mais baixas do que as teóricas provavelmente devido à presença de porosidades no material, que não puderam ser totalmente eliminadas durante a sinterização dos espécimes.

É importante salientar que, de modo geral, os grupos com conteúdo menor de grafeno obtiveram densificação maior em relação aos grupos com maiores quantidades de grafeno, independentemente da temperatura ou atmosfera empregada; dessa forma, acredita-se que o grafeno impediu a densificação total dos espécimes, possivelmente pela sua presença física no meio do pó de zircônia [41].

Independentemente da presença do gás H_2 , a densidade relativa na temperatura de 1400°C diminuiu à medida que se adicionaram maiores quantidades de grafeno. Esses valores de densidade, no geral foram menores do que aqueles obtidos a 1350°C. Esses dados indicam que o aumento de temperatura associado a concentrações maiores de grafeno, proporcionam uma degradação no material adicionado à zircônia, propiciando maiores defeitos e assim diminuindo a sua densidade relativa. [45]

Esta primeira observação de diminuição de densificação entre as temperaturas de 1350 e 1400°C nos fez buscar alternativas de melhora do aspecto físico e colorimétrico/visual das amostras, e como relatado na literatura [50] a presença de H_2 propicia a formação de uma atmosfera redutora que causa alterações e escurecimento no aspecto final da zircônia, no entanto essa alteração não está muito bem fundamentada em relação a densificação, e em nosso trabalho os resultados mostraram-se não ser conclusivos.

Os resultados densidade obtidos por meio de sinterização convencional (tabela 5.1) foram considerados relativamente insatisfatórios. Portanto, procurou-se uma outra técnica de sinterização que pudesse fornecer melhores valores de densidade. A técnica escolhida foi o Spark Plasma (SPS), e os resultados de densidade das amostras sinterizadas por esta via estão apresentadas na tabela 5.2. De fato, a densificação dos espécimes por meio do Spark Plasma foi bem mais satisfatória, pois os valores de densidade foram maiores do que aqueles obtidos por meio da sinterização convencional. Entretanto, é importante notar que os valores de densidade alcançados com o Spark Plasma não alcançaram os valores de densidade teórica calculada para o compósito. Para melhorar a densidade das amostras é necessário um refinamento dos ciclos de sinterização realizados nesta técnica.

É interessante notar que, na temperatura de 1350°C, o processo de sinterização por Spark Plasma (tabela 5.2) forneceu maiores valores densidade em comparação com aqueles obtidos por meio de sinterização convencional (tabela 5.1). Esse melhor desempenho da técnica Spark Plasma se deve ao rápido aumento de temperatura gerado pela passagem da corrente elétrica e pelo efeito Joule. Este aumento instantâneo de temperatura associado a uma pressão de 30 MPa propiciou uma melhor sinterização do material com eliminação mais eficiente das porosidades.

Com relação à tenacidade à fratura e dureza, a tabela 5.3 mostra que, para os espécimes sinterizados convencionalmente, o grupo contendo 2,00% de grafeno apresentou o menor valor de dureza. Apesar desse menor valor de dureza desse grupo em relação ao demais, é importante notar que todos os grupos experimentais apresentaram tenacidade à fratura semelhante, indicando que a presença de grafeno foi capaz de tenacificar a Y-TZP se comparado a valores reportados na literatura [51,52].

Observando-se os valores de dureza e tenacidade obtidos para espécimes sinterizados por Spark Plasma, nota-se que apenas o grupo contendo 0,05% de grafeno apresentou dureza significativamente menor do que as dos demais. É difícil explicar essa queda na dureza especificamente para esse grupo e estudos adicionais são necessários para compreender o ocorrido. O mesmo comportamento de difícil explicação ocorreu com relação à tenacidade à fratura, sendo que somente o grupo com 0,01% de grafeno obteve tenacidade inferior às dos demais grupos. É difícil explicar por que essas concentrações específicas apresentaram resultados diferentes dos demais grupos. No entanto os valores apresentam-se interessantes se comparados à valores reportados na literatura [41,51,52].

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são bastante interessantes e fundamentais para o entendimento do comportamento mecânico do material. As figuras 5.10 e 5.11, referentes ao processo de sinterização convencional, apresentam características bem distintas das imagens obtidas para amostras submetidas ao SPS. A principal característica observada nas amostras de sinterização convencional foi a presença de muitos defeitos, como porosidades, o que justifica seus valores de densidade e dureza mais baixos em relação aos encontrados para amostras sinterizadas por meio de Spark Plasma.

Outra característica importante de ser observada nas imagens de MEV refere-se ao tamanho e à forma dos grãos. A sinterização convencional resultou em tamanhos dos grãos menores e que não tinham o formato poliédrico normalmente encontrado em zircônia. Esse formato foi observado nos grãos dos espécimes sinterizados por SPS. De modo geral, a adição de grafeno causou uma diminuição do tamanho de grão, o que pode ser observado, observado pela comparação entre as imagens das figuras 5.13 e 5.15. No entanto, esta observação confronta-se aos resultados obtidos por Ramesh et. al. (2012) [46], fazendo-se necessário novos estudos comparativos referentes a granulometria.

7 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir que:

- O processamento desenvolvido permitiu a criação de um compósito cerâmico zircônia-grafeno que pôde ser caracterizado por diversos métodos analíticos.
- A densidade teórica do compósito desenvolvido não foi alcançada por meio de nenhum dos métodos de sinterização utilizados (convencional ou SPS) e nem variando-se a temperatura.
- Para espécimes sinterizados convencionalmente, a maior temperatura de sinterização (1400°C) e a presença do gás H₂ não resultaram em melhor densificação. Além disso, esses espécimes tiveram aumento da dureza com o aumento da concentração de grafeno, entretanto, a sua tenacidade à fratura não foi afetada pelo teor de grafeno.
- Para espécimes sinterizados por meio de Spark Plasma, a temperatura de sinterização de 1350°C resultou em melhores valores de densificação. Além disso, tanto a dureza como a tenacidade à fratura foram afetadas pelo teor de grafeno.

REFERÊNCIAS¹

1. Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater.* 2004;20(5):449-56.
2. Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent.* 2007;35(11):819-26.
3. Dhand V, Rhee KY, Ju Kim H, Ho Jung D. A Comprehensive Review of Graphene Nanocomposites: Research Status and Trends. *J. Nanomater.*;2013:1-14.
4. Ilie N, Stawarczyk B. Quantification of the amount of light passing through zirconia: the effect of material shade, thickness, and curing conditions. *J.Dent.* 2014;42(6):684-90.
5. Oh G-J, Lee K, Lee D-J, Lim H-P, Yun K-D, Ban J-S, et al. Effect of metal chloride solutions on coloration and biaxial flexural strength of yttria-stabilized zirconia. *MMI.* 2012;18(5):805-12.
6. Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza ROA. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *J. Biomed. Mater. Res - Part B Applied Biomaterials.* 2013;101(8):1387-92.
7. Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000;83(3):461-87.
8. Borchers L, Stiesch M, Bach F-W, Buhl J-C, Hübsch C, Kellner T, et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomaterialia.* 2010;6(12):4547-52.
9. Yilmaz H, Aydin C, Gul BE. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. *J Prosthet Dent.*2007;98(2):120-8
10. Borba M. Comportamento mecânico de cerâmicas utilizadas na confecção de próteses parciais fixas[tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

¹De acordo com estilo Vancouver

11. Marrelli M, Maletta C, Inchingolo F, Alfano M, Tatullo M. Three-Point Bending Tests of Zirconia Core/Veneer Ceramics for Dental Restorations. *Int J of Dent.*, 2013;2013:831976
12. Wang RR, Lu CL, Wang G, Zhang DS, Influence of cyclic loading on the fracture toughness and load bearing capacities of all-ceramic crowns, *IJOS* (2013) 6, 99–104 2013
13. Piconi C., Maccauro G. Zirconia as ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v.20, p. 1-25, 1999.
14. Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1995;15(6):485-502.
15. Cattani-Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HWA. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomaterialia*. 2011;7(2):858-65.
16. Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application. *Oper Dent*. 2009;34(3):344-51.
17. Philips AK. *Materiais dentários*. Editora Guanabara X a edição Capítulo. 1993;4:45-56.
18. Rincón A, Moreno R, Chinelatto ASA, Gutierrez CF, Salvador MD, Borrell A. Effect of graphene and CNFs addition on the mechanical and electrical properties of dense alumina-toughened zirconia composites. *Ceram. Int*. 2016;42(1):1105-13.
19. Lugh V.; Sergo V. Low temperature degradation-aging-of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Mater.*, v. 26, p. 807-820, 2010.
20. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat mat*. 2007;6(3):183-91.
21. Novoselov KS, Fal'ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nat. Biotechnol* 2012;490(7419):192-200.
22. Cordeiro GL., Ferreira NAM., Xavier GL., Yoshito WK, Oliveira RR., Lima NB, Lazar DRR, Ussui V. Síntese química e caracterização de grafeno. In: 59o

Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Anais do 59o ongresso brasileiro de cerâmicas, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2015. p. 1-10.

23. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater Sci.* 2011;56(8):1178-271.

24. Whitener KE, Sheehan PE. Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials.* 2014;46:25-34.

25. Dikin DA, Stankovich S, Zimney EJ, Piner RD, Dommett GH, Evmenenko G, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nat. Biotechnol* 2007;448(7152):457-60.

26. Paci JT, Belytschko T, Schatz GC. Computational studies of the structure, behavior upon heating, and mechanical properties of graphite oxide. *J. Phys. Chem. C.* 2007;111(49):18099-111.

27. Tapaszto O, Kun P, Weber F, Gergely G, Balazsi K, Pfeifer J, et al. *Ceram Int.*, 2011, 37, (8), 3457–3461.

28. Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos. Sci. Techno.* 2012;72(12):1459-76.

29. Porwal H, Grasso S, Reece MJ. Review of graphene–ceramic matrix composites. *Advances in Applied Ceramics.* 2014;112(8):443-54.

30. Kuila T, Bose S, Mishra AK, Khanra P, Kim NH, Lee JH. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Sci. Prog.* 2012;57(7):1061-105.

31. Lotya M, Hernandez Y, King PJ, Smith RJ, Nicolosi V, Karlsson LS, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *ACS.* 2009;131(10):3611-20.

32. Li H, Xie Y, Li K, Huang L, Huang S, Zhao B, et al. Microstructure and wear behavior of graphene nanosheets-reinforced zirconia coating. *Ceram. Int.* 2014;40(8):12821-29.

33. Teymourian H, Salimi A, Firoozi S, Korani A, Soltanian S. One-pot hydrothermal synthesis of zirconium dioxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide composite as high performance electrochemical sensing and biosensing platform. *Electrochimica Acta*. 2014;143:196-206.
34. Silva LHd. Desenvolvimento do nanocompósito Y-TZP/MWCNT-COOH para uso odontológico.[tese] Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia 2015.
35. Silvestre J, Silvestre N, de Brito J. An Overview on the Improvement of Mechanical Properties of Ceramics Nanocomposites. *J. Nanomat.* 2015;2015:1-13.
36. Walker LS, Marotto VR, Rafiee MA, Koratkar N, Corral EL. Toughening in graphene ceramic composites. *ACS nano*. 2011;5(4):3182-90.
37. Bocanegra-Bernal M, Echeberria J, Ollo J, Garcia-Reyes A, Dominguez-Rios C, Reyes-Rojas A, et al. A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites. *Carbon*. 2011;49(5):1599-607.
38. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene; Jul 2008; *Sci. Prog* 18: Vol. 321, Issue 5887, pp.385-388
39. Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*. 2010;4(8):4806-14
40. Hummers Jr WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *ACS*. 1958;80(6):1339-39.
41. Shin HJ.; Hong HS. Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics. Elsevier Science Ltda, J. Eur. Ceram. Soc., v. 34, p 1297-1302, 2014
42. Estili M, Echeberria J, Vleugels J, Vanmeensel K, Bondarchuk OB, Rodríguez N, et al. Sintering in a graphite powder bed of alumina-toughened zirconia/carbon nanotube composites: a novel way to delay hydrothermal degradation. *Ceram. Int*. 2015;41(3):4569-80.
43. Ruff O.; Ebert F.; Stefen E. Contributions to the ceramics of highly refractory materials: II. System zirconia-lime. *Zanorg Allg Chem*, v. 180(1), p. 24-215, 1929.

apud Green DJ, Hannink, RHJ, Swain MV. Transformation toughening of ceramics. Boca Raton, Fla: CRC, 1989.

44. Arakaki AR, Yoshito WK, Ussui V, Lazar DRR. Hydrothermal treatment of coprecipitated YSZ powders. Mater. Sci. Forum; 2010

45. Liu J, Yan H, Reece MJ, Jiang K. Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets. J. Eur. Ceram. Soc. 2012;32(16):4185-93.

46. Ramesh S et al. Sintering behaviour and properties of graphene oxide-doped Y-TZP ceramics. Ceram. Int. 42(2016)17620–17625

47. Kumar D, Rani S, Kumar M, Sharma S. Role of graphene in structural transformation of zirconium oxide. J Sol-Gel Sci Technol (2014) 71:470–476

48. Cetesb, ficha de informação de produto químico, número ONU 2265, http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=DIMETILFORMAMIDA, consultado em 18/12/2017.

49. Stevens R, Zirconia and zirconia ceramics. London, U.K.: Magnesium Elektron, 1986.

50. Hryha E, Nyborg L, Malas A, Wilberg S, Berg, S;. Carbon control in PM sintering: industrial applications and experience. J Powder Metall, vol 56, 2013.

51. Passos SP, Nychka JA, Major P, Linke B, Flores-Mir C. In Vitro fracture Toughness of commercial Y-TZP Ceramics: A Systematic Review. J Prosthodontics, 2014

52. Coric D, Renjo MR, Curkovic L. Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics. Int. J. Refractory Metals and Hard Materials, 2017