



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Processamento da zirconita: de tecnologia nuclear a biomaterial

VANESSA GALVÃO RODRIGUES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Regina Homem de
Mello Castanho**

**São Paulo
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Processamento da zirconita: de tecnologia nuclear a biomaterial

Versão Corrigida
Versão Original Disponível no IPEN

VANESSA GALVÃO RODRIGUES

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientadora:
**Profa. Dra. Sonia Regina Homem de Mello
Castanho**

São Paulo
2023

Fonte de Financiamento: Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN
(processo 01342.002694/201)

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

Como citar: GALVÃO RODRIGUES, V. Processamento da zirconita: de tecnologia nuclear a biomaterial. 2023. 68 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN–CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Galvão Rodrigues, Vanessa

Processamento da zirconita: de tecnologia nuclear a biomaterial / Vanessa Galvão Rodrigues; orientador Sonia Regina Homem de Mello Castanho. -- São Paulo, 2022.
68 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Zirconita. 2. Zircônia. 3. Sílica. 4. Coprecipitação. 5. Sol-gel. I. Regina Homem de Mello Castanho, Sonia, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Vanessa Galvão Rodrigues

Título: Processamento da zirconita: de tecnologia nuclear a biomaterial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em ciências.

Data: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof^a. Dr^a.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Dra. Chieko Yamagata que me acolheu há alguns anos na iniciação científica e permitiu que eu chegasse aonde nunca achei que seria possível. Agradeço pela imensa persistência e confiança em mim, cada alegria compartilhada em pequenos resultados, cada crítica, compreensão e cada minuto dedicado a me ensinar. É uma honra de tê-la como mais que uma orientadora, uma parceira que levarei para a vida e que tem papel fundamental em toda a escolha na carreira que tenho construído, sem ela eu jamais teria realizado esse trabalho e toda a visão crítica que tenho hoje.

À Dra. Sonia Regina Homem de Mello Castanho por toda a ajuda neste período, serei eternamente grata e me sinto honrada e muito grata pela sua benevolência e parceria e confiar neste projeto.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e Universidade de São Paulo pela estrutura cedida.

Ao órgão de fomento da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN (processo 1342.002694/201), pelo auxílio financeiro.

Ao Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aos colaboradores. Em especial Dolores Lazar, Eguiberto Galego, Nildemar Aparecido Messias, Rene Ramos, Sandra Maria Cunha, Walter Kenji, Edson Pereira Soares, Glauson Aparecido e Marcos Yovanovich.

Ao Centro de Biotecnologia do IPEN e pesquisadoras Dra. Miriam Suzuki e Dra. Andrea Rodas pelo auxílio na realização de testes biológicos.

Aos colaboradores da CPG, em especial à Bruna Roque, que foram desde sempre muito atenciosos e prestativos.

Agradeço em especial à minha mãe Cláudia Galvão e toda minha família.

Ao meu marido Pedro Cervelleira por toda compreensão e incentivo.

Aos amigos, Priscila, Patrícia e Pamela Galvão, Daniel Leme Rezende, Thaís Soares, Izabela Miranda, Morgana Turunday, Bianca Ganso, Stefany Oliveira e Gilberto Bergamo.

RESUMO

Rodrigues, Vanessa G. Processamento da zirconita: de nuclear a biomaterial. 2022. 68 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN–CNEN/SP. São Paulo.

O processo de metalurgia extrativa de zircônio e háfnio para obter ZrO_2/HfO_2 grau nuclear, que foi desenvolvido no IPEN, inclui desde a abertura da zirconita ($ZrSiO_4$) por fusão alcalina, separação e purificação de Zr/Hf de outros elementos do minério até processos especiais de separação de Zr e Hf por técnica de extração por solventes para obtenção desses em grau nuclear. Em reatores nucleares, Zr grau nuclear é usado como material de contenção de combustível e Hf nuclear, em barras de controle de nêutrons. A zircônia (ZrO_2) apresenta três formas polimórficas: cúbica (c), tetragonal (t) e monoclinica (m). Recentemente, YSZ, ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 na fase cúbica tem sido estudado como candidato à matriz cerâmica inerte, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e resistência a danos por radiação. Neste trabalho, foram utilizadas soluções de oxiclreto de zircônio e cloreto de ítrio obtidos a partir da dissolução de hidróxido de zircônio (do processo IPEN de metalurgia extrativa de Zr e Hf) e Y_2O_3 em HCl. O pó cerâmico YSZ foi sintetizado por coprecipitação de hidróxidos Zr e Y na mistura dessas soluções, por adição de NH_4OH . Calcinação a $550^\circ C$ por 1h destes hidróxidos resultou em YSZ estabilizada na fase cúbica. Os nanocristais de zircônia incorporados na sílica têm grande potencial de aplicação na área biomédica. Diferente de outros estabilizantes, como alcalinos terrosos e algumas terras raras, a sílica induz a formação de rede de oxigênio que estabiliza a fase tetragonal de ZrO_2 , através de ligações Si-O-Zr, o que poderia promover a propriedade bioativa. Zircônia estabilizada tetragonal de composição molar de $SiO_2:ZrO_2$ de 62:38 foi sintetizada pelos métodos sol–gel seguido de precipitação. As soluções $ZrOCl_2$ e Na_2SiO_3 , ambas derivadas do processo de metalurgia extrativa do IPEN, foram utilizadas como fonte de ZrO_2 e SiO_2 , respectivamente. Pó de ZrO_2 tetragonal foi obtido após tratamento térmico a $950^\circ C$ por 3h do produto sintetizado. A cerâmica sinterizada a $1100^\circ C$ por 3 h foi submetida ao teste de citotoxicidade e bioatividade. O produto não apresentou citotoxicidade e bioatividade nos períodos analisados.

Palavras–chave: zirconita, zircônia, sílica, coprecipitação, sol-gel, biomateriais.

ABSTRACT

Rodrigues, Vanessa G. Zircon sand processing: from nuclear to biomaterial. 2022. 68 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN–CNEN/SP. São Paulo.

Extractive metallurgy process of zirconium and hafnium to obtain nuclear grade ZrO_2/HfO_2 , which were developed at IPEN, includes from opening of zircon sand ($ZrSiO_4$) by alkaline fusion, separation and purification of Zr/Hf from other elements in the ore up to special processes of Zr and Hf separation by solvent extraction technique to obtain their nuclear grade. In nuclear reactors, nuclear grade Zr is used as fuel containment material and nuclear Hf, in neutron control rods. Zirconia (ZrO_2) has three polymorphic forms: cubic (c), tetragonal (t) and monoclinic (m). Recently, YSZ, ZrO_2 cubic phase stabilized with Y_2O_3 has been studied as a candidate for the inert ceramic matrix, due to its excellent mechanical properties and resistance to radiation damage. In this work, zirconium oxychloride and yttrium chloride solutions were obtained from the dissolution of zirconium hydroxide (derived from the IPEN process of extractive metallurgy of Zr and Hf) and Y_2O_3 in HCl. YSZ ceramic powder was synthesized by coprecipitation of Zr and Y hydroxides by adding NH_4OH , in the mixture of those solutions. By calcining those hydroxides at $550^\circ C$ for 1h resulted stabilized cubic phase YSZ. Zirconia nanocrystals incorporated in silica have great potential for biomedical application. Silica differs others stabilizers, such as earthy alkaline and some rare earths, it induces the formation of an oxygen network that stabilizes the tetragonal phase of ZrO_2 , through Si-O-Zr bonds, that could promote bioactive property. Tetragonal stabilized zirconia of molar composition of $SiO_2:ZrO_2$ of 62:38 was synthesized by the sol-gel method followed by precipitation. $ZrOCl_2$ and Na_2SiO_3 solutions, both derived from the IPEN extractive metallurgy process, were used as a source of ZrO_2 and SiO_2 , respectively. Tetragonal ZrO_2 powder was obtained after heat treatment at $950^\circ C$ for 3 h of the synthesized product. Sintered ceramic at $1100^\circ C$ for 3 h was submitted to cytotoxicity and bioactivity test. The product did not present cytotoxicity and bioactivity.

Keywords: zircon sand, zirconia, silica, coprecipitation, sol-gel, biomaterials.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração iônica (nM) do SBF e plasma sanguíneo humano....	44
Tabela 2 – Reagentes para preparo do SBF.....	44
Tabela 3 – Resultado de análise das soluções precursoras.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura esquemática das três formas cristalinas da zircônia.....	24
Figura 2 – Representação esquemática do processo de <i>aging</i> na superfície de cerâmica de zircônia.....	31
Figura 3 – Processo de obtenção da solução $ZrOCl_2$ e efluente Na_2SiO_3 utilizados como matérias-primas.....	38
Figura 4 – Fluxograma das rotas de síntese e processamento dos pós precursores de 8YZ, SZ60-A e SZ60-B.....	41
Figura 5 – Padrão de difração de DRX do pó precursor de 8YZ calcinado a 550 °C por 1h.....	47
Figura 6 – Padrão de difração de DRX da amostra 8YZ sinterizada a 1500 °C por 1h.....	47
Figura 7– Micrografia de MEV do pó precursor de 8YZ calcinado a 550 °C por 1h.....	48
Figura 8 – Padrão de difração de DRX do pó precursor de SZ60-A calcinado a 950°C por 3h.....	49
Figura 9 – Padrão de difração de DRX do pó precursor de SZ60-B calcinado a 950 °C por 3h.....	50
Figura 10 – Gráfico da análise térmica diferencial de SZ60-A.....	51
Figura 11 – Padrão de difração de DRX da amostra SZ60-A sinterizada a 1100 °C/3h.....	52
Figura 12 – Padrão de difração de DRX da amostra SZ60-B sinterizada a 1100 °C/3h.....	52
Figura 13 – Micrografia obtida por MEV do pó SZ60-A após calcinação a 950 °C por 3h.....	54
Figura 14 – Micrografia obtida por MEV do pó de SZ60-B após calcinação a 950 °C/3h.....	55
Figura 15 – Micrografia obtida por MEV da amostra SZ60-A sinterizada a 1100 °C por 3h.....	56
Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra SZ60-B sinterizada a 1100 °C por 3h.....	57

Figura 17 – Viabilidade celular de fibroblastos de camundongo em relação à amostra SZ60-B, alumina e látex.....	58
Figura 18 – Espectro de FTIR da amostra SZ60-B após imersão em SBF por 7 e 21 dias.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATD	Análise Térmica Diferencial
B.E.T	Brunauer–Emmet–Teller
DMEM	Meio De Cultura Eagle Modificado Por Dulbecco
DRX	Difração De Raios X
FSZ	<i>Fully Stabilized Zircônia</i> (Zircônia Totalmente Estabilizada)
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i> (Agencia Internacional De Energia Nuclear)
ICDD	<i>International Center For Diffraction Data</i> (Centro Internacional De Dados De Difração)
IMF	<i>Inert Matrix Fuel</i> (Matriz Inerte De Combustível)
IPEN	Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares
ISO	<i>International Organization For Standardization</i> (Organização Internacional De Normalização)
MEV	Microscopia Eletrônica De Varredura
MIBK	Metil Isobutil Cetona
MOX	<i>Mixed Oxide</i> (Combustível Óxido Misto)
PSZ	<i>Partially Stabilized Zircônia</i> (Zircônia Parcialmente Estabilizada)
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> (Óxidos Sólidos De Célula A Combustível)
TBP	Fosfato De Tributila
TEOS	Ortosilicato De Tetraetila
YSZ	Zircônia Estabilizada Com Ítria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1. Zircônio	19
3.2. Técnicas de obtenção de zircônio de alta pureza	22
3.3. Cerâmicas de zircônia	23
3.4. Sílica	25
3.5. Cerâmicas de sílica	26
3.6. Zircônia estabilizada com ítria para aplicação em matriz inerte de combustível nuclear	28
3.7. Zircônia estabilizada com sílica para aplicação como biomaterial ...	30
3.8. Síntese de pós de zircônia estabilizada	34
3.9. Processos de obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria para uso em matriz inerte de combustível nuclear	36
3.10. Processos de obtenção de pós de zircônia estabilizada com sílica para aplicação como biomaterial	36
4 METODOLOGIA	37
4.1. Materiais	37
4.1.2. Obtenção da solução precursora de Y_2O_3	39
4.1.2.1. Análise da concentração de Y_2O_3 na solução precursora de YCl_3	39
4.2. Procedimento experimental de síntese e processamento dos pós cerâmicos dos sistemas $Y_2O_3-ZrO_2$ e SiO_2-ZrO_2	39
4.2.1. Síntese e processamento do pó cerâmico do sistema $Y_2O_3-ZrO_2$	39
4.2.2. Síntese e processamento de pós cerâmicos do sistema SiO_2-ZrO_2	40
4.2.3. Fluxograma das rotas de síntese e processamento dos pós 8YZ e SZ60-A e SZ60-B.....	41
4.3. Técnicas de caracterização dos produtos obtidos	42

4.3.1. DRX.....	42
4.3.2. ATD	42
4.3.3. MEV	42
4.3.4. Método BET	42
4.4. Teste de citotoxicidade.....	43
4.5. Ensaio de Bioatividade	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Análise das soluções.....	46
5.2. Resultados e discussão de 8YZ.....	46
5.2.1. Difrátogramas de DRX de 8YZ.....	46
5.2.2. Micrografias obtidas por MEV de 8YZ.....	48
5.3. Resultados e discussão de SZ60-A e SZ60-B.....	49
5.3.1. Difrátogramas de DRX de SZ60-A e SZ60-B	49
5.3.2. Micrografias obtidas por MEV dos pós precursores de SZ60-A e SZ60-B	53
5.3.3. Micrografias obtidas por MEV dos corpos sinterizados de SZ60-A e SZ60-B.....	55
5.3.4. Teste de citotoxicidade.....	58
5.3.5. Ensaio de bioatividade	59
6 CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Estudos de metalurgia extrativa do zircônio e háfnio de obtenção de ZrO_2/HfO_2 grau nuclear que foram desenvolvidos no IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) podem ser divididos em várias etapas:

- a) Abertura do minério zirconita ($ZrSiO_4$) por fusão alcalina (lixívia aquosa e clorídrica)
- b) Purificação por precipitação do sulfato básico de zircônio e precipitação de hidróxido
- c) Processos de separação de zircônio e háfnio por extração com solventes TBP (fosfato de tributila) e MIBK (metil isobutil cetona)
- d) Obtenção de zircônia/háfnia grau nuclear

Após a etapa de purificação via precipitação do sulfato básico e posterior reação de metátese (dupla troca) com amônio, obtém-se o precipitado de hidróxido de Zr/Hf puro. A partir deste hidróxido podem ser obtidos outros compostos inorgânicos ou orgânicos à base de zircônio de interesse tecnológico (YAMAGATA et al., 2008). Destaca-se a zircônia estabilizada que possui aplicação na tecnologia de cerâmicas avançadas. À pressão ambiente, a zircônia apresenta a estrutura monoclinica, que é estável a temperaturas de até 1170 °C, quando se transforma em tetragonal, que é estável até 2370 °C, que por sua vez assume a fase cúbica a partir desta temperatura até o ponto de fusão a 2680 °C. No processo de resfriamento, ocorre a transformação tetragonal → monoclinica, com variação de 3% a 5% em volume. Esta variação é o suficiente para provocar um colapso na estrutura da cerâmica, impedindo a obtenção de sua integridade estrutural (TOSIRIWATANAPONG; SINGHATANADGIT, 2018) . A adição controlada de certos óxidos, que são denominados dopantes ou estabilizantes, possibilita a estabilização das fases tetragonal e cúbica em temperatura ambiente (PICONI; MACCAURO, 1999). A zircônia tetragonal policristalina, devido a sua alta resistência mecânica, pode ser aplicada como meios de moagem, ferramentas de corte, material estrutural em altas temperaturas, biomateriais, entre outros. A zircônia cúbica possui alta condutividade iônica, sendo aplicada como eletrólito sólido em células a combustível (SOFC – *solid oxide fuel cell*) e sensores de oxigênio. A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), mistura de fases tetragonal e

cúbica e/ou monoclinica, apresenta boa resistência química e resistência ao choque térmico, sendo utilizada principalmente como material refratário (PERKS; MUDD, 2019).

Dentre as zircônias estabilizadas, a YSZ, zircônia estabilizada com ítria, é uma das mais estudadas e testadas para futuras aplicações nucleares (MENVIE BEKALE et al., 2009; USOV et al., 2014). E devido suas excelente resistência a danos de radiação, a YSZ torna-se um forte candidato a ser utilizado como matriz cerâmica inerte em combustíveis nucleares e sistemas de imobilização de resíduos nucleares (DEY et al., 2015; THRIDANDAPANI et al., 2009)

O conceito chamado de matriz inerte (IMF– *inert matrix fuel*) (IAEA, 2006) em combustível nuclear é um conceito novo para gestão de resíduos de combustíveis nucleares irradiados, que seguem o processo de particionamento e de transmutação. Em um reator nuclear a energia é obtida por uma série de fissões nucleares induzidas por nêutrons emitidos durante a fissão nuclear do combustível, assim é necessário um controle apropriado da reatividade de núcleo (YONGHEE et al, 2018) do reator para sua operação e distribuição de energia, com segurança e de maneira economicamente viável. Em geral, essa reatividade é controlada mecanicamente por inserção ou retirada de barras de controle contendo material que absorve nêutron, no núcleo do reator. A vantagem desse tipo de controle é que o processo é rápido, no entanto a inserção das barras de controle em si não é suficiente para controlar simultaneamente, a reatividade do núcleo do reator e a distribuição de energia. Quando o excesso de reatividade é alta, o movimento mecânico das barras de controle cresce e com isso a incerteza no controle é aumentada, indicando que o risco de acidente é também aumentado. Assim, em um reator nuclear convencional, outros métodos são usados para diminuir a reatividade em excesso além do uso de barras de controle. Um dos métodos conhecidos utiliza mistura de um refrigerante com uma solução de ácido bórico, um material absorvente de nêutrons. Para superar os problemas acima, pesquisas (YONGHEE et al, 2018) incorporando absorvedores de combustível irradiado na sinterização de pastilhas de combustível nuclear estão em desenvolvimento. Essas pastilhas podem ser carregadas em reatores nucleares convencionais sem maiores alterações de design e podem otimizar a reatividade em excesso para combinar as características de cada reator nuclear. Dentre os materiais absorvedores que podem ser incorporados estão: Gd_2O_3 ; Er_2O_3 ; Gd_2O_3 (estabilizados com óxidos

como: CeO_2 , In_2O_3 , Y_2O_3 , UO_2 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3); ErO ; e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (zircônia estabilizada com ítria) ou combinação destes. A zircônia estabilizada com ítria pode ser utilizada também para imobilização de actínídeos de rejeito nuclear e plutônio (LUMPKIN, 2016).

Este trabalho propõe a síntese de pós de zircônia estabilizada com ítria, a partir do hidróxido de zircônio puro proveniente do processo de obtenção de zircônia grau nuclear.

O efluente gerado no processo de obtenção de zircônia grau nuclear, solução de silicato de sódio (Na_2SiO_3), pode ser utilizado para a síntese de compósitos à base de silicatos para aplicações na área biomédica (RODRIGUES et al., 2021), para a geração de energia limpa através de células a combustível de óxidos sólidos (YAMAGATA et al., 2019) e em materiais luminescentes (fósforos ou luminóforos) (MORAIS, 2019). Neste trabalho, o processo de produção de óxido de zircônio grau nuclear, do qual deriva o efluente, foi consolidado no IPEN. Assim, há necessidade de se pesquisar o tratamento, aplicação, valoração e destinação ambientalmente correta do efluente deste processo; justificando, deste modo, o presente plano de trabalho. Como impacto econômico do trabalho tem-se a diminuição substancial de custos dos processos de síntese de compostos à base de silicatos pelo uso do Na_2SiO_3 , do qual o efluente em questão é constituído, ao invés de TEOS (tetraetilortossilicato), material normalmente utilizado.

Sob o aspecto social, torna-se importante o desenvolvimento de materiais para esta finalidade, com diminuição de custos e oferecendo novas alternativas. Nanocristais de zircônia incorporados na sílica tem grande potencial na área biomédica. Diferentemente dos outros agentes estabilizadores, a sílica induz a formação de rede de oxigênio que por sua vez confere à ZrO_2 a estabilidade tetragonal, resultando na formação de ligações Si–O–Zr (PONNILAVAN et al., 2015). Assim, a sílica também pode ser utilizada na estabilização da t- ZrO_2 (PONNIVALAN et al., 2005). Além disso, as características de bioatividade de SiO_2 já foram bem elucidadas (HENCH, WEST, 1996). Portanto, com a mistura otimizada de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ pode-se estabilizar a fase tetragonal, que possui propriedades mecânicas superiores em relação a outras cerâmicas, e ainda proporcionar ao material a propriedade bioativa através de SiO_2 (VASANTHAVEL, SUBRAMANIYAN et al., 2014).

Neste trabalho, um composto à base de silicato, zircônia estabilizada com SiO_2 , uma nova opção com potencial aplicação ortopédica, foi sintetizado. O hidróxido de zircônio puro obtido no processo de obtenção de zircônia grau nuclear e efluente gerado foram utilizados como matérias-primas para esta síntese. Assim, pó do sistema binário $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ foi desenvolvido para possível aplicação biomédica.

2. OBJETIVOS

Este trabalho busca empregar matérias-primas obtidas no processamento da zirconita desenvolvido no IPEN para sintetizar e caracterizar pós cerâmicos dos sistemas c-Y₂O₃-ZrO₂ e t-SiO₂-ZrO₂, através das técnicas de coprecipitação e sol-gel, para possíveis aplicações nuclear e biomédica, respectivamente.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Zircônio

3.1.1. Histórico do zircônio

O zircônio foi descoberto em 1787 pelo químico alemão Martin Klaproth a partir de análise da zirconita ($ZrSiO_4$) (SIDGWICK, 1960) mas somente em 1824 o elemento metálico foi isolado, por Berzelius (BLUMENTHAL, 1962). Passados quase 100 anos, em 1922, Hevesy e Coster realizaram análise do zircônio em difratômetro de raios X pelo método Moseley's e observaram um elemento associado naturalmente ao zircônio. Este elemento foi denominado háfnio (SIDGWICK, 1960).

Em 1925, A. E. Van Arkel e J. H de Boer desenvolveram um método de purificação do zircônio pela decomposição do iodo, e em 1932 Wilhelm Kroll desenvolveu outro processo por redução com magnésio (COTTON, 1996). Ambos são empregados em escala industrial até os dias de hoje e serão descritos nos capítulos a frente.

3.1.2. Minérios de zircônio

Os minérios de zircônio compõem cerca de $2 \cdot 10^{-2}\%$ em massa da crosta terrestre, quantidade superior a elementos como cobre, zinco, estanho, níquel e chumbo (PECHISHCHEVA et al., 2018) e o háfnio mesmo em pequena quantidade é tão abundante quanto boro, e superior ao mercúrio, cádmio e iodo (SIDGWICK, 1960).

O zircônio e o háfnio são encontrados na natureza principalmente em minérios de zirconita e baddeleyita (ZrO_2). A zirconita é um ortossilicato tetragonal de zircônio presente em rochas ígneas e metamórficas, composto por cerca de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 , e a baddeleyita (ZrO_2), é composta por 96,5% a 98,5% de ZrO_2 (ENGHAG, 2004; PERKS; MUDD, 2019; XU et al., 2015). O zircônio também pode ser encontrado em outros minérios de ocorrência natural em menor proporção, nas formas de wadeita ($K_2ZrSi_3O_9$), khibinskita ($K_2ZrSi_2O_7$) e dalyita ($K_2ZrSi_6O_{15}$) (OECD; MOMPEAN, 2005).

Os maiores minérios estão localizados na África do Sul, Austrália, Estados Unidos e Rússia. No Brasil, há maior abundância no Amazonas e Minas Gerais na forma de zircônia geralmente associado à ilmenita (FeTiO_3) e ao rutilo (TiO_2) e também como caldasito, que é composto por 75% de zirconita e 25% de baddeleyita (ENGHAG, 2004; XU et al., 2015).

De acordo com dados de 2016, a demanda anual pela produção de zircônio é de cerca de 9×10^5 toneladas (ROSENBERG; SHARIF, 2016). E dados de 2017 mostram que cerca da metade dessa produção é destinada à indústria de cerâmicas tradicionais para revestimentos, seguida de 30% para refratários e fundição e os 20% restantes abrangem a zircônia e zircônio metálico que são destinados a metalurgia e indústria nuclear (PERKS; MUDD, 2019).

3.1.3. Propriedades do zircônio

O zircônio (Zr) é um metal de transição do grupo IV da tabela periódica, assim como o titânio (Ti) e háfnio (Hf). De acordo com Sidgwick (1960), esses elementos são transicionais em seus átomos isolados, mas quando em compostos todas as três camadas de valência são usadas. Os estados de valência mais baixos do zircônio são pouco estáveis, em comparação aos outros elementos do grupo IV da tabela periódica. O zircônio pode ocorrer na forma trivalente e divalente nos cloretos, brometos e iodetos.

O zircônio e o háfnio apresentam semelhança equivalente a observada entre o deutério e o hidrogênio (BLUMENTHAL, 1962) e apresentam raios iônicos quase idênticos, respectivamente 1.45 Å e 1.44 Å. A forte ligação entre o zircônio e o háfnio se deve pela contração dos lantanídeos. Os dois elementos se diferenciam na densidade assim como solubilidade e volatilidade, peso atômico e compostos (BLUMENTHAL, 1962; KALAVATHI; BHUYAN, 2019; ROSENBERG; SHARIF, 2016; XU et al., 2015).

Sob pressão atmosférica e temperatura ambiente, o zircônio exibe estrutura hexagonal de α -zircônio, com o número de coordenação 12. Com aumento de temperatura, a partir de 862 °C, a estrutura do zircônio se modifica para β -zircônio, com estrutura cristalina de corpo centrado, e número de coordenação 8. A partir de 1852 °C se houver aumento da pressão, forma-se ω -zircônio que também é hexagonal assim como α -zircônio, no entanto a posição da rede na célula unitária

confere maior densidade dessa estrutura, portanto, menor volume (KALAVATHI; BHUYAN, 2019; OECD; MOMPEAN, 2005; PERKS; MUDD, 2019).

3.1.4. Compostos de zircônio

O carboneto de zircônio (ZrC) ocorre a partir do aquecimento do zircônio metálico, ou da sua forma oxidada, em fornos elétricos. Apresenta estrutura cristalina de face centrada em temperatura ambiente, é duro e possui alto ponto de fusão a cerca de 3600 °C e ainda se comporta como elemento metálico, pois apresenta boa condutividade elétrica. O carboneto de zircônio é facilmente atacado por oxigênio ou nitrogênio e não reage com água, pode ser solúvel em álcali fundido e diluído somente em ácido hidrófluorídrico (BLUMENTHAL, 1962; SIDGWICK, 1960).

O cianonitreto de zircônio é obtido do mesmo modo que o carboneto de zircônio, porém com limitação de carbono, e com isso ocorre vacâncias na subrede do zircônio, que são preenchidas por N ou O do ar. O composto formado é amarelado e mais reativo que ZrC, mas suas propriedades são pouco conhecidas devido à instabilidade que exhibe em algumas condições (OECD; MOMPEAN, 2005).

Através do aquecimento de cianonitreto de zircônio, ZrC, ZrN e ZrO sob pressão por gás de fluidização de cloro ou ácido perclorito, obtém-se tetracloreto de zircônio (ZrCl₄). O tetracloreto de zircônio, ZrCl₄, pode ser hidrolisado formando ZrOCl₂•8H₂O (COTTON, 1996; SIDGWICK, 1960). Durante a lavagem da solução os cristais são dissolvidos em água e há liberação do cloreto por hidrólise, e obtenção de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂) que apresenta estrutura de tetrâmero, com os quatro átomos de zircônio em cada canto do quadrado e ligados a dois outros por intermédio de oxigênio, um acima e outro abaixo do plano (BLUMENTHAL, 1962).

O dióxido de zircônio (ZrO₂), também conhecido por zircônia, é trimórfico e é atacado somente por ácido fluorídrico. Esse composto apresenta baixo coeficiente de expansão térmica e ponto de fusão elevado (SIDGWICK, 1960), suas propriedades serão aprofundadas à frente.

3.2. Técnicas de obtenção de zircônio de alta pureza

A extração do zircônio metálico pode ser realizada pelos processos Kroll e van Arkel De Boer. No processo Kroll, a extração é realizada por meio líquido e cloração redutiva, com magnésio através da seguinte reação: $ZrCl_4 + 2Mg \rightarrow Zr + 2MgCl_2$. Nesse processo, o magnésio é removido mecanicamente, liberando sítios intersticiais do zircônio, formando esponja de zircônio metálico (BLUMENTHAL, 1962; OECD; MOMPEAN, 2005; PERKS; MUDD, 2019; XU et al., 2015). No processo van Arkel de Boer o zircônio é misturado ao iodo a 200 °C, e obtém-se o ZrI_4 que se volatiliza, enquanto isso, há o aquecimento de um filamento de zircônio ou tungstênio a 1300 °C, que posteriormente atua na decomposição do iodo e o zircônio puro é depositado neste filamento. Com controle adequado de temperatura, esse método pode ser aplicado também a outros metais (COTTON, 1996). Independente do processo, o zircônio metálico é sempre produzido a vácuo, pois a presença de carbono, oxigênio e nitrogênio pode diminuir a ductilidade do material (XU et al., 2015).

Os produtos obtidos pelo processo Kroll, $ZrCl_4$ e $HfCl_4$, são usados como matérias-primas para extração final de zircônio e háfnio, que pode ser por cristalização fracionada, MIBK ou TBP (PERKS; MUDD, 2019; XU et al., 2014).

No processo MIBK utiliza-se oxicloreto de Hf e Zr que em reação com tiocianato de amônio, forma tiocianatos de Zr e Hf, que são separados pela diferença nas características de solubilidade entre eles, sendo o Hf concentrado mantido no solvente orgânico metil isobutil cetona (MIBK) (BANDA; LEE, 2015). Esse processo garante alto rendimento e obtenção de zircônio puro, porém apresenta como desvantagem a geração de subprodutos tóxicos (AMARAL; MORAIS, 2020; BANDA; LEE, 2015; XU et al., 2015). Pelo processo TBP, a extração preferencial de zircônio solubilizado ocorre em meio ácido nítrico. O háfnio extraído é mantido na solução aquosa com outros elementos presentes nos reagentes utilizados durante as etapas do processo. (BANDA; LEE, 2015; BEYER, 1958; ENGHAG, 2004; SHAHID et al., 1985).

Outras rotas podem ser empregadas para a extração do zircônio puro. A extração por troca iônica é feita em soluções aquosas, com o zircônio absorvido em resinas de troca aniônica e o háfnio preferencialmente absorvido por resinas de troca catiônica, na presença de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico. Apesar da

separação dos elementos ser eficiente, é de baixo rendimento (XU et al., 2014). A extração do zircônio puro também pode ser feita por cristalização fracionada. Essa técnica é fácil de ser realizada e recristaliza pela diferença de K_2ZrF_6 e K_2HfF_6 em solução aquosa, mas é de baixa eficiência e alto custo, portanto a extração por solvente e troca iônica são rotas mais empregadas (BANDA; LEE, 2015; XU et al., 2014).

3.2.1. Técnica de obtenção de zircônio no IPEN

O processo de fusão alcalina da zirconita consolidado na usina piloto de produção de óxido de zircônio nuclear do IPEN inicia-se com o processo da fusão alcalina da mistura de zirconita e solução de NaOH a 600 °C por 1h. Em seguida, adiciona-se água destilada a esta mistura para a obtenção da solução de lixívia aquosa, que constitui o efluente Na_2SiO_3 altamente alcalino. O precipitado resultante da lixiviação aquosa é dissolvido em HCl obtendo-se a solução de oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_2$) e impurezas. A partir desta solução de $ZrOCl_2$, procede-se o processo de obtenção de hidróxido de zircônio puro por precipitação de sulfato básico de zircônio com sulfato de amônio, seguido de uma reação de metátese com NH_4OH e ao final é obtido hidróxido de zircônio puro. A separação dos elementos Zr e Hf se procedem através da técnica de extração por solventes pelo processo MIBK para obtenção de háfnio nuclear pelo processo TBP para obtenção de zircônio nuclear.

3.3. Cerâmicas de zircônia

3.3.1. Propriedades da zircônia

A zircônia (ZrO_2) é o composto de zircônio mais empregado em escala industrial, pois apresenta excelentes propriedades como tenacidade e elevado coeficiente de expansão térmica que oferece resistência à fratura, resistência à corrosão por água e ataques ácidos ou alcalinos e possui transparência ótica, (BLUMENTHAL, 1962; TOSIRIWATANAPONG; SINGHATANADGIT, 2018). A zircônia se destaca dentre as cerâmicas tradicionais pela opacidade, resistência térmica e à corrosão e por isso pode ser usada na confecção de refratários, em

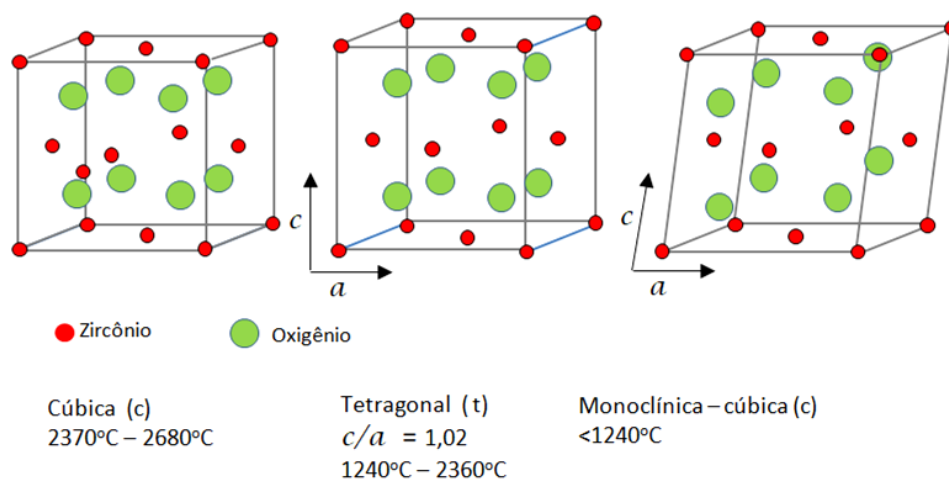
fornos, como branqueador em louças cerâmicas e esmaltes cerâmicos (ENGHAG, 2004; PERKS; MUDD, 2019). As propriedades que a zircônia apresenta também são de interesse dentre as cerâmicas avançadas, pois podem ser controladas e superar as limitações mecânicas da cerâmica tradicional. (COTTON, 1996).

A zircônia possui estrutura cristalina hexagonal que se rearranja de acordo com a temperatura a que é submetida (BLUMENTHAL, 1962). Na natureza, a zircônia é encontrada na fase monoclinica, que é estável até 1170 °C, e a partir desta temperatura se transforma em tetragonal até 2370 °C quando é modificada para fase cúbica (TOSIRIWATANAPONG; SINGHATANADGIT, 2018).

A fase monoclinica é formada por quatro unidades de zircônia na célula unitária, e apresenta fragilidade, devido seu empacotamento atômico. Na zircônia tetragonal o átomo de zircônio é circundado por 8 átomos de oxigênio e apresenta melhores propriedades mecânicas e tenacidade. A fase cúbica, apresenta estrutura tipo fluorita, e cada átomo de zircônio é coordenado por 8 átomos de oxigênio que são coordenados tetraedricamente aos átomos adjacentes de zircônio, e essa configuração confere à zircônia cúbica elevada dureza (BRYKALA et al., 2020).

A Figura 1 apresenta estrutura esquemática das três fases cristalinas da zircônia pura.

Figura 1 – Estrutura esquemática das três formas cristalinas da zircônia.



Fonte: adaptado de Chiang, Y. M.; Birnie III, D; Kingery, W.D (1997).

3.3.2. Zircônia estabilizada e aplicações

Durante o tratamento térmico, na etapa de resfriamento pode ocorrer transformação das fases cristalinas da zircônia. Essa transformação se inicia na superfície e se propaga para o centro da cerâmica, com o rearranjo de grãos ocorre expansão volumétrica de 2% a 3% da transformação cúbica para tetragonal e de 3% a 5% da fase tetragonal em monoclinica, e essa alteração pode formar rachaduras e conseqüentemente fraturas que podem comprometer o uso do material (TOSIRIWATANAPONG; SINGHATANADGIT, 2018).

Para assegurar a preservação das fases tetragonal ou cúbica, adição de estabilizadores divalentes ou trivalentes como CaO, MgO, Y₂O₃ e CeO₂ deve ser feita durante as primeiras etapas de síntese do material (PICONI; MACCAURO, 1999; VASANTHAVEL et al., 2017). A estabilização por esses óxidos ocorre nos cantos de Zr⁴⁺ que são substituídos por íons dopantes e vacâncias de oxigênio são formadas mantendo a neutralidade da carga. Fatores como tamanho de grão, quantidade do agente estabilizador e a presença de tensões residuais determinam a estabilidade do material (TOSIRIWATANAPONG; SINGHATANADGIT, 2018).

Quando estabilizada, a zircônia pode ser classificada em três tipos, de acordo com a sua estrutura: FSZ (*fully stabilized zircônia*) na fase cúbica com adição de grande quantidade de agentes estabilizadores, PSZ (*partially stabilized zirconia*) que pode conter fase monoclinica ou tetragonal junto à fase cúbica, e TZP (*tetragonal zirconia polycrystals*), predominantemente tetragonal (BELO et al., 2013; BISPO, 2015; CHEVALIER; GREMILLARD, 2017; PIRES et al., 2015).

3.4. Sílica

3.4.1. Silicato de sódio

O silicato de sódio é o silicato mais simples que existe e pode ser encontrado nas formas de metassilicato (Na₂SiO₃), ortossilicato (Na₂SiO₄) e também como pirossilicato de sódio, representado pela fórmula Na₆Si₂O₇ (SIDGWICK, 1960).

Esse silicato é incolor na forma sólida e em pó apresenta coloração branca. Ele é solúvel em água e forma soluções alcalinas, não promove toxicidade, não é inflamável ou explosivo. É usado como detergente devido as propriedades

tensoativas por tamponamento decorrente do alto pH, e pelo mesmo motivo pode ser aplicado no meio ambiente, na filtração de sujeiras em solo e suspensão. Ainda apresenta destaque em operações petrolíferas, de óleo e gás, processos geotérmicos, como catalisadores, e produção de celulose e papel (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984; LIU; OTT, 2020).

O silicato de sódio pode ser obtido por duas rotas, com carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou soda cáustica (NaOH). A primeira rota é mais empregada, e ocorre através do aquecimento de areias de sílica com o Na_2CO_3 em forno entre 1000 °C e 1500 °C, que resulta em Na_2SiO_3 e gás carbônico. A segunda técnica é feita com a mistura de areia de sílica em solução aquosa aquecida de NaOH, sob pressão.

No processamento da zirconita realizado no IPEN há recuperação do silicato de sódio. O aproveitamento deste efluente é interessante porque a sílica que pode ser obtida é altamente pura e apresenta elevada área superficial ($>500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), por isso pode ser empregada em diversas áreas da indústria, tecnologia e ciência (YAMAGATA, et al., 2008).

3.5. Cerâmicas de sílica

3.5.1. Propriedades da sílica

A sílica (SiO_2), é encontrada principalmente na forma de α -quartzo, presente em granito, arenito e em outras rochas. As diferentes formas cristalinas da sílica consistem em arranjos infinitos de tetraedros (SiO_4). O α -quartzo é a forma cristalina mais estável à temperatura ambiente (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

A sílica é um material piezoelétrico, pois, pode gerar corrente elétrica (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984; HOUSE; HOUSE, 2016). E pode reagir com óxidos de metais e semimetais para produção de vitrocerâmicas e também muitos desses compostos são solúveis em água e comercializados em escala industrial, (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

A sílica vítrea está presente em minérios de obsidiana, tectitas e lechatelierita (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984) e as diferentes formas cristalinas que apresenta são decorrentes da variação do ângulo de ligação de Si-O-Si (ROBERT; POINDEXTER, 1994). A sílica vítrea possui baixo coeficiente de

expansão térmico e elevada resistência ao choque térmico, boas propriedades refratárias e inércia química (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

A sílica gel é amorfa e bastante porosa, e é formada pela acidificação de soluções aquosas de silicato de sódio. O produto gelatinoso é lavado para remoção de eletrólitos e desidratado por torrefação ou secagem por pulverização. As propriedades finais da sílica gel são determinadas pelo método escolhido para a síntese e condições de temperatura e pH (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

Também há a sílica pirogênica, que é amorfa e ultrafina, e é formada pela hidrólise de SiO_4 em uma chama de oxi-hidrogênio, em que a sílica ocorre como fumaça branca e é resfriada. A densidade aparente do pó é de 0,03 a 0,06 g cm^{-3} e a área de superfície de 150–500 m^2g (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

3.5.2. Aplicações da sílica

As principais formas da sílica empregadas na indústria são α -sílica, sílica vítrea, sílica gel, sílica pirogênica. A principal aplicação do quartzo é como material piezoelétrico. A sílica gel pode absorver mais de 40% do próprio peso em água, por isso é bastante empregada como dessecante e absorvedor seletivo, e também é utilizada como isolante térmico e sonoro. Devido a inércia química e ausência de toxicidade, é bastante empregada na indústria de alimentos para preservação como agente antiaglomerante. Também é usada na manufatura de tintas, pois tem propriedade de alisamento, que propicia aspecto fosco nas tintas e vernizes e também em objetos plásticos. A sílica pirogênica é empregada como agente espessante no processamento de resinas epóxi, poliésteres e plásticos. O vidro é fácil de produzir, barato, pouco reativo, reciclável e por isso, bastante empregado na indústria e construção civil e vidros à base de sílica compõem vidrarias de laboratórios químicos (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984; HOUSE; HOUSE, 2016).

Na nanotecnologia a sílica é bastante estudada para aplicações biomédicas. Atualmente estuda-se MSNs (*mesoporous silica nanoparticles*) com poros entre 2 e 50 μm , essa porosidade é interessante pois permite o transporte de fármacos, proteínas e moléculas, reações metabólicas na região e após determinado período o material pode ser absorvido ou secretado pelo organismo (VALLET–REGÍ; BALAS, 2008).

3.6. Zircônia estabilizada com ítria para aplicação em matriz inerte de combustível nuclear

O excesso de plutônio (Pu) gerado na produção energética nuclear é considerado um problema político e ambiental em todo o mundo. A meia vida do plutônio é de 24 mil anos, portanto, o descarte e a reciclagem desse elemento não são estratégias economicamente seguras e viáveis (DEGUELDRE, CLAUDE; PARATTE, 1998; THRIDANDAPANI et al., 2009b).

Assim como o plutônio, os isótopos ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am , e ^{242}Cm também são gerados durante a queima do combustível UO_2 nas usinas nucleares e apresentam elevada radiotoxicidade e geração de calor no armazenamento, por isso é necessária a transmutação desses elementos para isótopos menos radiotóxicos e que não sejam de interesse para a produção de armas nucleares (BRYKALA et al., 2020; DEGUELDRE, C; PARATTE, 1999; MISTARIHI et al., 2015; PÖML et al., 2012; YU et al., 2015).

Tradicionalmente, os reatores de potência possuem barras de controle para limitar a produção de plutônio durante as reações nucleares, no entanto essas barras podem ser insuficientes no controle da reatividade do núcleo e produção energética. Em alguns casos, utilizam-se vidros de borossilicatos para a redução de actínídeos, mas os vidros não são eficazes na eliminação de resíduos mais complexos (IAEA, 2006; LUMPKIN, 2016). Alternativa em uso é o aproveitamento do plutônio nos reatores, na forma de MOX (*mixed oxide*) que são combustíveis mistos de urânio e plutônio, mas esse reaproveitamento produz mais plutônio no ciclo (DEGUELDRE, C; PARATTE, 1999; STREIT et al., 2006; YU et al., 2015).

Por isso, há diversos estudos acerca do desenvolvimento de matrizes inertes de combustível (*Inert Matrix Fuel – IMF*), que consistem em uma matriz transparente de nêutrons e uma fase sólida dissolvida na matriz para eliminar o plutônio e outros actínídeos menores (DEGUELDRE, C; YAMASHITA, 2003; IAEA, 2006; INGOLD, F. BURGHARTZ, M. LEDERGERBER, 1999; PÖML et al., 2012; THRIDANDAPANI et al., 2009b). Os materiais que compõem as matrizes inertes devem exibir as seguintes condições: baixa seção transversal de absorção de nêutrons, inércia química em relação ao combustível, ao revestimento e ao refrigerante, compatibilidade, resistência térmica e à corrosão, resistência aos danos da radiação, retenção de produtos de fissão e actínídeos, alto ponto de

fusão, baixa solubilidade em água e boa condutividade térmica. Isso tudo sem alterar a geometria do núcleo, potência, duração do ciclo e segurança (DEGUELDRE, C; PARATTE, 1999; DEGUELDRE, C; YAMASHITA, 2003; IAEA, 2006; PÖML et al., 2012).

Os combustíveis de IMF podem ser divididos em dois principais, combustível homogêneo e combustível heterogêneo. O combustível homogêneo é composto por soluções sólidas (SS) como os óxidos, nitretos ou metais, e o combustível heterogêneo pode ser compósitos, como cerâmicas embutidas em outras cerâmicas (cercer), cerâmicas em metálicos (cermet), fase metálicas em matrizes metálicas (metmet), ou também materiais a base de carbonetos e nitretos (DEGUELDRE, C; PARATTE, 1999; DEGUELDRE, C; YAMASHITA, 2003; IAEA, 2006). Diversos materiais são considerados a compor essas matrizes e dentre as cerâmicas se destacam MgO, ZrO₂ e CeO, são considerados também materiais refratários como grafite e carboneto de silício, e metais como ligas de aço inoxidável, zircônio e molibdênio, (DEGUELDRE, C; YAMASHITA, 2003; PÖML et al., 2012).

A composição química dessas matrizes define a taxa de incorporação dos elementos transurânicos. Os vitrocerâmicos, por exemplo, tem capacidade de reduzir a massa de alguns elementos físséis em até 70%, mas em compensação não elimina o plutônio e actinídeos mais complexos. Já a apatita comporta até 20% em massa de actinídeos e também reduz o plutônio, entretanto a resistência a amorfização e estabilidade química destas matrizes devem ser consideradas no custo-benefício final. As matrizes à base de zircônia podem incorporar até 20% em peso de actinídeos para redução, mas o aumento no carregamento de actinídeos de 20% a 60% tem sido investigado (LUMPKIN, 2016).

A zircônia não é solúvel em ácido nítrico, é quimicamente inerte e não reage com vapor, que são características essenciais aos IMFs, principalmente no caso de penetração do líquido de resfriamento no combustível em caso de falha. E considerando a questão ambiental, apresenta excelente resistência a corrosão, característica desejável ao descarte direto e armazenamento de rejeitos (PÖML et al., 2012). A zircônia cúbica estabilizada com ítria é um dos materiais mais investigados para compor matrizes inertes por causa das propriedades físico-químicas superiores, que são facilmente controladas para alojamento de elementos físséis na estrutura. Matrizes à base de YSZ são três vezes menos solúveis do que

o combustível de UO_2 sob ambientes redutores e seis vezes menos solúveis sob condições oxidativas (DEGUELDRE, CLAUDE; WIESENACK, 2008). No Instituto Paul Scherrer, PSI, na Suíça, há um programa para o desenvolvimento de IMF à base de YSZ, para uso em reatores de água leve, LWR, com irradiação em um único ciclo (IAEA, 2006).

3.7. Zircônia estabilizada com sílica para aplicação como biomaterial

Biomateriais são substâncias naturais ou sintéticas, exceto drogas, empregas no reparo, otimização e substituição de órgãos, tecidos e funções do organismo, com resposta apropriada em uma aplicação específica sem ocasionar reações adversas (ABDI, 2011). Os biomateriais sintéticos podem ser obtidos a partir de metais, polímeros, cerâmicas e compósitos. Independente da origem e finalidade, todos os materiais para implantação em tecidos vivos devem apresentar biocompatibilidade, que é a propriedade de um material desempenhar terapia ou função no organismo sem ocasionar reações adversas, infecções, toxicidade e mutagenicidade (HUSSEIN et al., 2016) (HUSSEIN et al., 2016).

Os metais são predominantemente biotoleráveis, e os polímeros, as cerâmicas e os compósitos podem ser bioinertes ou bioativos e bioabsorvíveis. Os materiais biotoleráveis e bioinertes desempenham função estrutural e são isolados por camada fibrosa, mantendo suas propriedades inalteradas após a implantação. Alguns polímeros, cerâmicas, e compósitos apresentam bioatividade, que é a capacidade de um implante formar ligação química com tecido vivo e após desempenhar determinada função, podem ser bioabsorvidos (HENCH, 1994; PIRES et al., 2015).

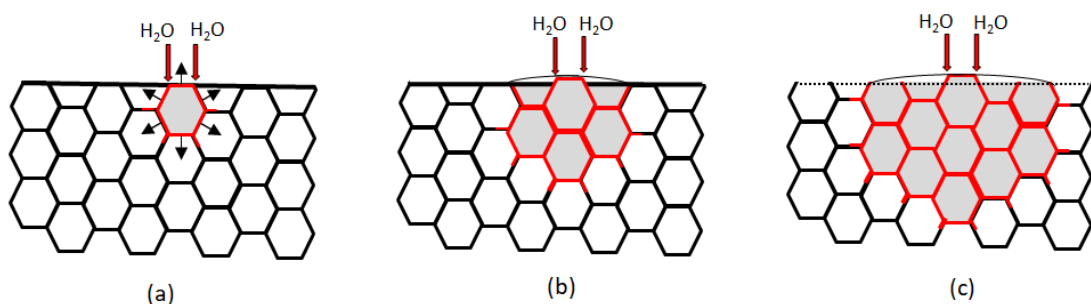
Os biomateriais de origem metálica são bastante empregados na odontologia e ortopedia, mas podem induzir a aderência bacteriana na região de implante e a liberação de íons metálicos pode desencadear toxicidade, inflamação e corrosão que limitam a vida útil do biomaterial. Por isso e também devido à similaridade química com ossos e dentes, as cerâmicas se destacam nessa aplicação (ARAÚJO et al., 2016; SULAIMAN et al., 2017; ZHANG; VAN LE, 2020).

Há registros do emprego de cerâmicas em tecidos vivos desde a antiguidade, entretanto, a aplicação como biomaterial teve início com o uso de gesso em reparo de tecidos ósseos no ano de 1892 (DOROZHKIN, 2011). Na

década de 60, o Bioglass 45S5® ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_2$), desenvolvido por Hench, foi o primeiro biocerâmico sintético a se ligar perfeitamente ao osso, e a partir de sua descoberta a bioatividade foi descrita (RATNER, 2004). Ainda na década de 60 houve avanço com o uso de alumina em próteses de quadril e apesar do sucesso no emprego de alumina em próteses ortopédicas, em 1969, Helmer e Driskell estudaram as propriedades da zircônia, que apresentou menor módulo de elasticidade frente à alumina, por isso resistência superior à fratura e atualmente é consolidada na composição de acetábulos para próteses de cabeça de fêmur e próteses de ombro e joelho (PICONI; MACCAURO, 1999; GREMILLARD 2014).

A YSZ é a forma mais empregada na ortopedia, pois apresenta propriedades químicas, mecânicas e estéticas superiores em comparação à zircônia estabilizada com outros óxidos dopantes (CHEVALIER, J.; GREMILLARD, 2017). Mas, apesar do sucesso no emprego da YSZ, após determinado período de implantação é comum a ocorrência de *aging*, que consiste na degradação de grãos da fase tetragonal em monoclinica ocasionados pela interação dos elementos Zr com o meio aquoso do tecido circundante, com ligações Zr-O-Zr (PICONI; MACCAURO, 1999). A Figura 2 mostra a representação esquemática do processo de *aging* na superfície de cerâmica, modificando a estrutura da zircônia.

Figura 2 – Representação esquemática do processo de *aging* na superfície de cerâmica de zircônia



Fonte: adaptado de Chevalier (2006).

Estudos recentes sugerem que a zircônia estabilizada com sílica é promissora, pois, diferente dos agentes estabilizadores mais utilizados, a sílica forma ligações Si-O-Zr que limitam a clivagem da zircônia com os hidróxidos, portanto garante maior estabilidade química do material (CATAURO et al., 2020) e

além disso, a estabilização da zircônia pela sílica reduz as tensões internas em até duas vezes, em comparação com as dopagens tradicionais, pois há formação de grãos mais arredondados portanto diminuição na concentração de tensões no canto dos grãos (GREMILLARD et al., 2000).

Em estudo realizado por Vasanthavel (2014) foi desenvolvida zircônia estabilizada com sílica em diferentes concentrações, e amostras com 1 mol de zircônia e 1,5 mol de sílica exibiram estrutura tetragonal.

Biomateriais compostos por sílica podem apresentar bioatividade, pois formam ligações Si-OH, que se tornam local de nucleação e crescimento da hidroxiapatita, $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, fase mineral porosa que compõe de 30% a 70% dos de ossos e dentes e induz processos biológicos para a proliferação de osteoblastos, portanto reparo ósseo (HENCH, 1994).

3.7.1. Ensaio de biocompatibilidade

Após a síntese e caracterização de biomateriais, testes de biocompatibilidade devem ser efetuados de acordo com a norma ISO 10993 que define os ensaios destinados a cada material em desenvolvimento baseados no tempo e local de implantação. A princípio são realizados testes *in vitro* como citotoxicidade para avaliar a sobrevivência de determinada linhagem celular em relação ao implante em desenvolvimento e genotoxicidade, a fim de observar mutações a nível cromossômico (DIXIT; KUMAR, 2018; HUSSEIN et al., 2016).

Antes da realização de ensaios *in vitro* determinados protocolos devem ser seguidos, a partir de seleção adequada de linhagem celular, tipos de ensaio e tempo de cultura. Inicialmente, deve se ativar a célula, através de meio composto por elementos de nutrição que permitam a sobrevivência e crescimento dessas células, e deste modo, permitam também a mutação sem interferências. Caso o material em desenvolvimento seja sólido, deve ser diluído em solventes, que por sua vez não devem apresentar efeitos deletérios. Devem ser realizados testes de diferentes concentrações, sob normas estabelecidas e também é imprescindível a existência de controle positivo e negativo para cada célula testada, cada linhagem celular deve ser cultivada e verificada rotineiramente, afim de garantir

reprodutibilidade e confiabilidade (DIXIT; KUMAR, 2018; THRIVIKRAMAN et al., 2014).

O ensaio de citotoxicidade é o primeiro teste biológico a ser realizado pois as células possuem alta sensibilidade a agentes nocivos, e deste modo, evita-se a realização de testes mais complexos caso o resultado seja indesejado. A citotoxicidade avalia a viabilidade celular de forma quantitativa e qualitativa, em meio de cultura, nutrido para a linhagem celular, determinada de acordo com a aplicação do biomaterial em desenvolvimento. De acordo com a ISO 10993, ao final do teste, a sobrevivência de no mínimo 70% de células indica que o biomaterial não é tóxico (HUSSEIN et al., 2016).

3.7.2. Ensaio de bioatividade

A hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ é o principal constituinte dos ossos e permite a ligação química entre implante e tecido (CHADWICK, EDWARD G.; CLARKIN, O.M.; TANNER, 2013).

O SBF, *Simulated Body Fluid*, desenvolvido por Kokubo, é uma solução que simula a fase inorgânica do plasma humano e é utilizado em teste de bioatividade *in vitro* para prever o grau de deposição de apatita na superfície dos biomateriais através da interação química entre a amostra estudada e os íons presentes na solução. A apatita obtida da interação do SBF com a amostra é similar a apatita presente no organismo, portanto o teste de bioatividade é essencial nas etapas preliminares à implantação do dispositivo em um tecido vivo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

A interação de biomateriais cerâmicos e a solução de SBF envolve uma sequência de reações químicas, e se a velocidade de formação da apatita for muito rápida ou muito lenta, a eficiência do implante pode ser comprometida (ARAUJO, 2016). A adição da zircônia em cerâmicas bioativas pode ser vantajosa, pois retarda a deposição de apatita, permitindo maior controle na velocidade de reparo da região (MONTAZERIAN et al., 2015). A lentidão na formação de HA em biovidros com zircônia pode ser explicada pelas ligações Si-O-Zr que reduzem a circulação de

sílica livre necessária para a formação de Si-OH (VASANTHAVEL; KANNAN, 2016).

3.8. Síntese de pós de zircônia estabilizada

3.8.1. Reação em estado sólido

A reação em estado sólido consiste na mistura de pós por moagem, em moinhos de bola, por vibração ou rotação planetária, com ou sem o auxílio de surfactantes, seguida de tratamento térmico em altas temperaturas. Embora haja muitos trabalhos realizados por essa técnica, não há garantia de homogeneidade dos óxidos e pode ocorrer formação de pós com impurezas decorrentes do desgaste do moinho utilizado, que pode comprometer as propriedades químicas do pó final (DIMESSO, 2017; DUDNIK et al., 1994; EVANS, & DE JONGHE, 2016).

Kamel et al. (2006) sintetizaram YSZ com teor de Y entre 5 at.% e 17 at.% a partir da mistura mecânica dos pós em moinho de bola e realizaram sinterização a 1500 °C por 20 horas. Foi observado que nas composições com até 12 at.% de dopante de ítria houve formação de fase monoclinica, e em até 14 at.% observou-se a presença de fase cúbica e tetragonal. Os autores não obtiveram fase única cúbica por este método.

3.8.2. Pechini

O Método Pechini, foi desenvolvido como um método sol-gel para materiais com baixo equilíbrio de hidrólise mas nos últimos 30 anos foi ampliado para sintetizar materiais elétricos e magnéticos. Nesse método, cátions complexos mistos são quelados com ácidos carboxílico, como ácido cítrico, e reticulados na presença de polialcoois, assim, obtém-se gel, através de esterificação, que seguido de sinterização e pirólise dos orgânicos, são obtidas as nanopartículas desejadas. Diferente do método sol-gel, por exemplo, neste método os cátions metálicos são aprisionados no gel polimérico, e isso limita o controle da síntese (DIMESSO, 2017). A estabilização de zircônia pela sílica, a partir de resinas de zircônio e silicona, pelo método Pechini, revelou que aumentando-se a temperatura de

tratamento térmico a fase tetragonal é desestabilizada, sendo indicada menor temperatura para preservação da fase, em 1000 °C (PESSOA et al., 2006).

3.8.3. Sol-gel

No método sol-gel é realizada a mistura de alcóxidos metálicos, formados pela reação de metais com o grupo OH de álcoois, através de hidrólise (sol) seguida de condensação (gel). Na presença de ácido as reações de hidrólise ocorrem mais rapidamente, ao contrário da adição de bases que permite maior velocidade na condensação (EVANS; JONGHE, 2016). As características do produto desenvolvido podem ser controladas a partir da velocidade das etapas de hidrólise e condensação do sol-gel, que é definida pela presença de ácidos ou bases.

O sol-gel tem como desvantagem a redução do produto final e longo período de síntese (DUDNIK et al., 1994). Entretanto, esse método é versátil, e garante homogeneidade a nível molecular, pós finos de alta pureza, porosidade e partículas finas com grande área superficial. A técnica garante a obtenção de pós de zircônia estabilizada com grande área superficial de grãos por volta de 0,0075 µm a temperaturas relativamente baixas e permite reprodutibilidade confiável (CATAURO et al., 2020; DIMESSO, 2017; DIXIT; KUMAR, 2018).

3.8.4. Coprecipitação

Outro método bastante utilizado para obtenção de zircônia estabilizada é a coprecipitação, essa técnica permite a mistura de dois ou mais hidróxidos ao mesmo tempo, em solução aquosa com o uso de agente precipitante (AYANWALE et al., 2018). A natureza do precipitante, pH do meio, concentração de reagentes e qualidade da lavagem definem o grau de estabilização da zircônia, por isso, sugere-se a lavagem final com álcool para aumentar a área de superfície específica do pó, e densidade do material sinterizado (DUDNIK et al., 1994). Em trabalho realizado por Huang e colaboradores (2019), foi realizada a síntese de YSZ a partir de $ZrOCl_2$ e $Y(NO_3)_3$ por coprecipitação com diferentes agentes precipitantes, sendo hidróxido de amônio, bicarbonato de amônio, ácido oxálico. Foi observado que a formação da fase cúbica ocorre em temperatura mais baixa (400 °C) quando

hidróxido de amônio é utilizado, na presença dos outros agentes houve estabilização da fase em 500 °C, entretanto a precipitação pela ureia garante pó mais homogêneo com grande área superficial.

3.9. Processos de obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria para uso em matriz inerte de combustível nuclear

A síntese de pós cerâmicos para uso em matriz inerte de combustível nuclear pode ser feita por duas rotas, úmida ou seca. A rota úmida é feita tradicionalmente com soluções de nitrato e coprecipitação dos hidróxidos de soluções concentradas e a via seca é feita pela mistura mecânica e moagem dos pós (DEGUELDRE, C; PARATTE, 1999; PÖML et al., 2012).

Hellwig (2005) desenvolveu esferas à base de YSZ por dois métodos diferentes, pela mistura mecânica em moinhos de bola e pela coprecipitação. Foi visto que, para aplicação em IMF, a síntese de YSZ por mistura mecânica não é indicada, pois não garantiu homogeneidade ao contrário do observado nas esferas sintetizadas por coprecipitação.

Os pesquisadores Dey, Drazin e Wang (2015b) sintetizaram pós de YSZ por coprecipitação de $ZrO(NO_3)_2$ e $Y(NO_3)_3$ na composição molar de 10% de Y_2O_3 em relação a 90% de ZrO_2 e não foi verificada transição de fases cristalinas que poderiam ser induzidas pela exposição à radiação.

3.10. Processos de obtenção de pós de zircônia estabilizada com sílica para aplicação como biomaterial

O método sol-gel é indicado para obtenção de materiais com aplicação biológica, pois em comparação com as técnicas tradicionais, garante maior homogeneidade, elevada porosidade a baixas temperaturas (CATAURO et al., 2020; DIMESSO, 2017; DIXIT; KUMAR, 2018). Outro método recomendado é a coprecipitação, que garante boas propriedades mecânicas e homogeneidade a nível molecular (IWATA et al., 2004).

Mokhtar (2019) sintetizou cerâmica do sistema SiO_2-ZrO_2 , com os precursores TEOS e oxiclreto de zircônio, pelo método sol-gel e a partir da

composição 1 mol de sílica e 1 mol de zircônia a fase tetragonal foi estabilizada. Foi observado que o aumento da temperatura a 1200 °C promove a presença de grãos de zircônia cúbica e monoclinica. Em estudo realizado por Stoia (2014), a estabilização da zircônia tetragonal também foi feita com sílica, com o uso de TEOS e $ZrOCl_2$ pelo método sol-gel e apresentou elevada homogeneidade e estabilização da fase tetragonal até 1200 °C para amostras com 30% de ZrO_2 e 1000 °C para amostras com teor de 50% de ZrO_2 .

Pós do sistema ZrO_2 - SiO_2 foram desenvolvidos por Vasanthavel (2014) e neste trabalho foram utilizados $ZrOCl_2$ e TEOS como precursores de ZrO_2 e SiO_2 respectivamente. A rota escolhida também foi o método sol-gel. Foi observado que a partir de 50% molar de sílica, houve a formação da fase tetragonal, já em menor quantidade foi observada a presença de múltiplas fases.

Catauro, Barrino e Dal Pogetto (2020) sintetizaram pó cerâmico de ZrO_2 - SiO_2 pelo método sol-gel, com diferentes concentrações de zircônia (20 wt% a 70 wt%), com o objetivo de utilizar o material desenvolvido como transportador de antibióticos. Foram utilizados propóxido de zircônio e TEOS como matérias prima. Ao final do experimento, foi mostrado que a presença de sílica retardou a transformação de fases.

4 METODOLOGIA

4.1. Materiais

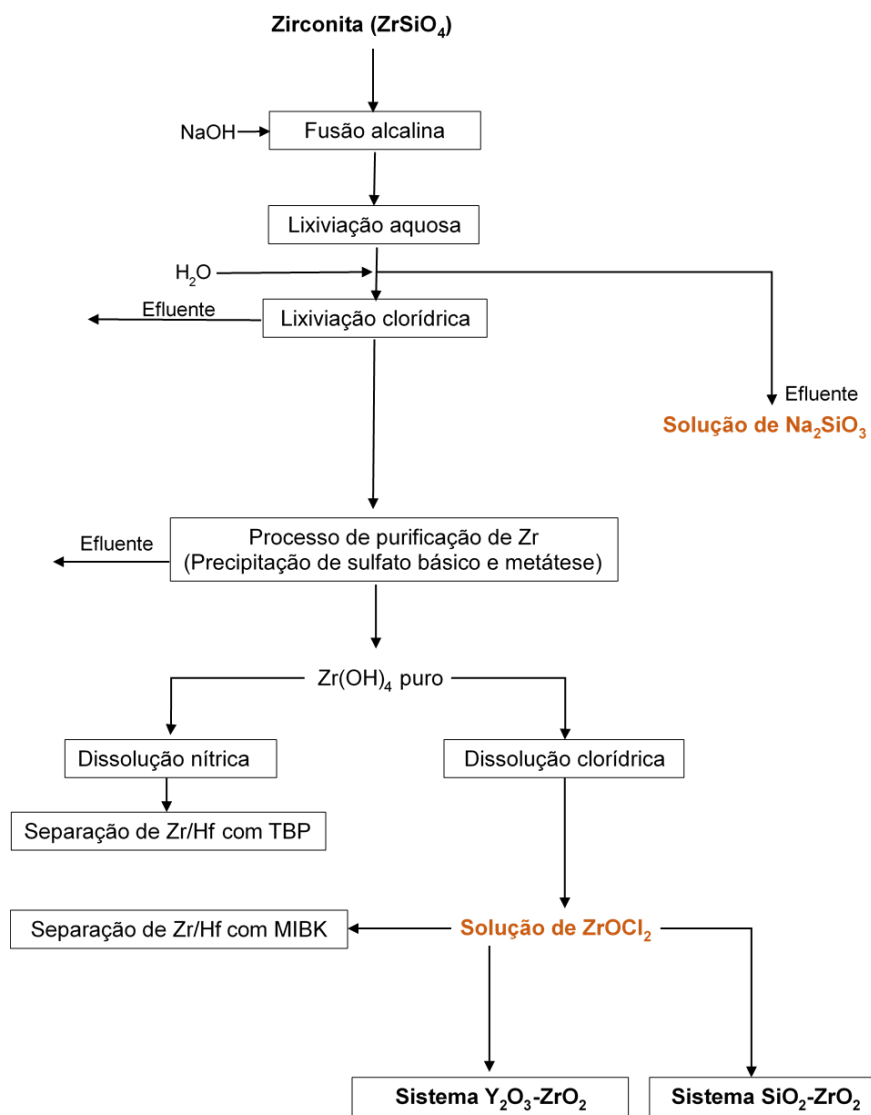
As soluções precursoras de ZrO_2 e SiO_2 foram $ZrOCl_2$ e Na_2SiO_3 provenientes do processo de fusão alcalina da zirconita. Solução de YCl_3 foi obtida por dissolução de Y_2O_3 (Aldrich, P.A.) em HCl, e os outros reagentes empregados nas sínteses de Y_2O_3 - ZrO_2 e SiO_2 - ZrO_2 foram HCl, NH_4OH e etanol, todos de grau P.A.

4.1.1. Obtenção das soluções precursoras de ZrO_2 e SiO_2

O processo de fusão alcalina da zirconita consolidado na usina piloto de produção de óxido de zircônio nuclear do IPEN consiste na reação da mistura de zirconita e solução de NaOH a 600 °C por 1h. O produto obtido da reação de fusão alcalina é submetido a uma lixiviação aquosa, obtendo-se a solução de Na_2SiO_3

com excesso de NaOH, utilizada como solução precursora de SiO₂ empregada neste trabalho. O precipitado resultante da lixiviação aquosa é dissolvido em HCl obtendo-se a solução de oxiclreto de zircônio (ZrOCl₂) e impurezas. A partir desta solução de ZrOCl₂, procede-se o processo de obtenção de hidróxido de zircônio puro por precipitação de sulfato básico de zircônio com sulfato de amônio, seguido de uma reação de metátese com NH₄OH e ao final é obtido hidróxido de zircônio puro. Esse hidróxido foi solubilizado em HCl 6 M para ser utilizado como solução precursora de ZrO₂. Na Figura 3, é mostrado o processo de obtenção da solução ZrOCl₂ e efluente Na₂SiO₃ utilizados como matérias-primas de ZrO₂ e SiO₂.

Figura 3 – Processo de obtenção da solução ZrOCl₂ e efluente Na₂SiO₃ utilizados como matérias-primas



Fonte: autor da dissertação.

4.1.1.1. Análise das concentrações de ZrO_2 e SiO_2 nas soluções de $ZrOCl_2$ e Na_2SiO_3 , respectivamente

A análise da concentração de ZrO_2 na solução precursora de $ZrClO_2$ foi efetuada por precipitação de hidróxido de zircônio utilizando excesso de NH_4OH como precipitante. O precipitado foi lavado com água até teste negativo de cloreto, seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e analisado gravimetricamente.

Análise de SiO_2 na solução precursora Na_2SiO_3 foi efetuada por reação de catálise ácida utilizando HCl concentrado para obtenção do gel de sílica. Este gel foi colocado em suspensão em água destilada, desagregado, filtrado, lavado até cloreto negativo, calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e determinado gravimetricamente.

4.1.2. Obtenção da solução precursora de Y_2O_3

Pó de Y_2O_3 grau P.A foi calcinado em mufla a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora para eliminação de possíveis contaminantes voláteis e foi dissolvido em solução de HCl 6M obtendo-se solução de YCl_3 que foi utilizado como matéria prima de Y_2O_3 .

4.1.2.1. Análise da concentração de Y_2O_3 na solução precursora de YCl_3

A análise da concentração de Y_2O_3 na solução precursora de YCl_3 foi efetuada por precipitação de hidróxido de ítrio por adição de excesso de NH_4OH . O precipitado foi lavado com água até teste negativo de cloreto, seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e pesado.

4.2. Procedimento experimental de síntese e processamento dos pós cerâmicos dos sistemas $Y_2O_3-ZrO_2$ e SiO_2-ZrO_2

4.2.1. Síntese e processamento do pó cerâmico do sistema $Y_2O_3-ZrO_2$

Matérias-primas obtidas, YCl_3 e $ZrOCl_2$, foram misturadas em quantidades estequiométricas para a síntese de $Y_2O_2-ZrO_2$ com o teor de Y_2O_3 de 8% mol e de

ZrO₂ de 92% mol. Em seguida, solução de NaOH₄ concentrada foi adicionada a solução mistura até coprecipitação completa de Y(OH)₃ e Zr(OH)₄, em pH 11.

Após a coprecipitação dos hidróxidos, a suspensão foi filtrada em funil de Büchner, lavada com água destilada até cloreto negativo com confirmação por teste de nitrato de prata e lavagem com etanol, para secagem em estufa a 80 °C por 24 horas. Após secagem, o pó amorfo formado foi moído em almofariz de ágata e calcinado em mufla a 550 °C por 1h e posteriormente compactado em matriz cilíndrica de 10 mm submetida a pressão uniaxial de 98 MPa para sinterização a 1500 °C por 1h em forno, obtendo-se, então, o corpo cerâmico Y₂O₃-ZrO₂, denominado 8YZ.

4.2.2. Síntese e processamento de pós cerâmicos do sistema SiO₂-ZrO₂

Dois pós precursores de SiO₂-ZrO₂ de composição 38% mol de ZrO₂ e 62% mol de SiO₂, denominados SZ60-A e SZ60-B foram sintetizados com parâmetros definidos a partir de estudos realizados anteriormente (RODRIGUES et al., 2021).

Solução de Na₂SiO₃ proveniente do processo de lixiviação da zirconita (Figura 3) foi utilizada como matéria-prima de SiO₂ no sistema e misturada em HCl 6M para formação de gel de sílica no período de 48h.

Ao gel de sílica formado, solução precursora de ZrO₂ (Figura 3) foi adicionada por agitação mecânica. Essa mistura foi colocada em banho de ultrassom por 60 min para homogeneização. Em seguida, solução de NH₄OH foi adicionada a mistura homogeneizada para a precipitação do hidróxido de zircônio.

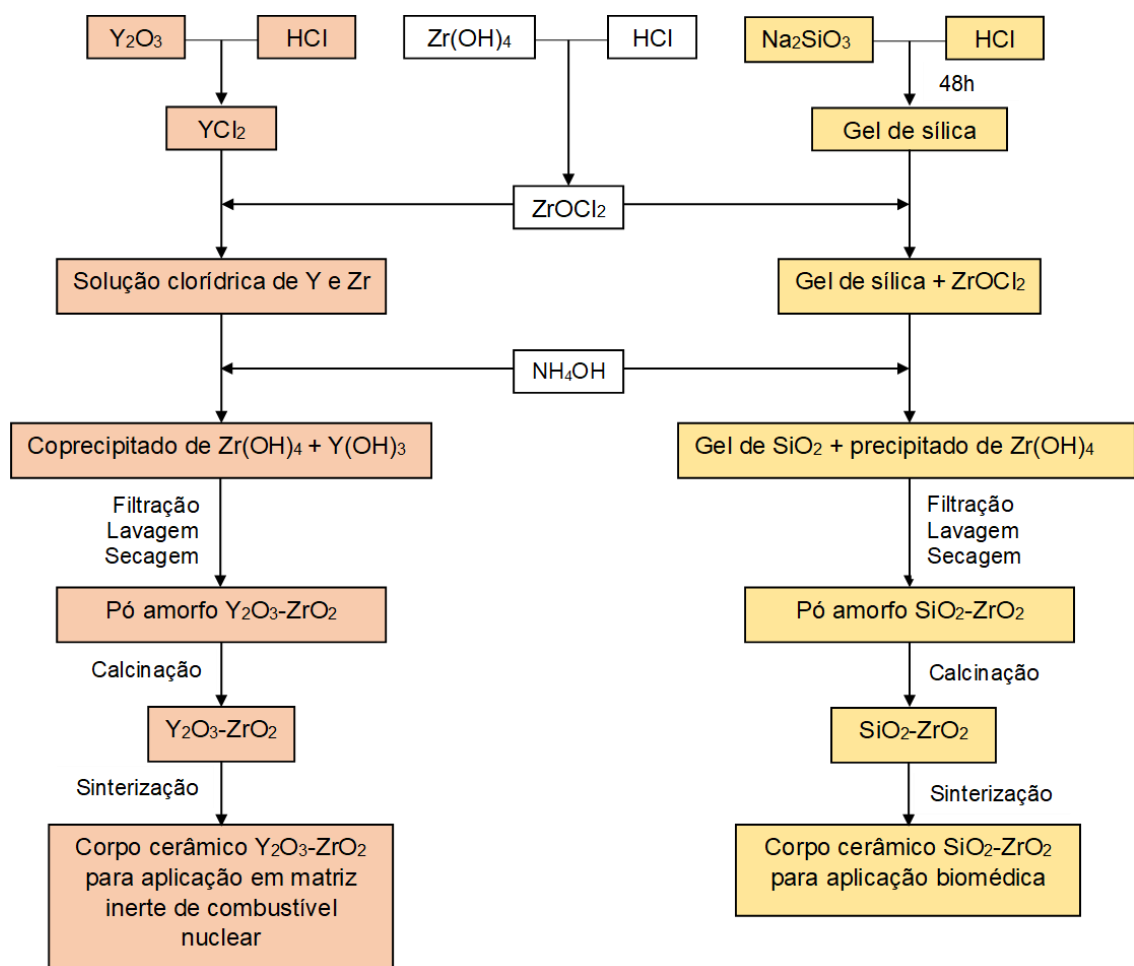
Após precipitação completa, a suspensão foi lavada com água, filtrada até remoção completa do cloreto, confirmado com nitrato de prata. Após remoção completa de cloreto, parte do produto, denominado SZ60-A, foi lavado com etanol e seco em estufa a 80 °C por 1 dia e produto restante, SZ60-B, foi seco em roto-evaporador, para comparação dos produtos finais. A princípio, baseado no ponto azeotrópico da água e álcool, foi definida a temperatura de 80 °C para secagem.

Após secagem, os pós obtidos foram desagregados em almofariz de ágata, calcinados a 950 °C por 3h, em seguida 0,25 g dos pós foram submetidos a compactação em matriz de 10 mm sob pressão uniaxial de 98 MPa. Os pós compactados foram sinterizados a 1100 °C e 1350 °C por 3h.

4.2.3. Fluxograma das rotas de síntese e processamento dos pós 8YZ e SZ60-A e SZ60-B

Na Figura 4 é mostrado o fluxograma das rotas de síntese dos pós precursores de 8YZ, SZ60-A e SZ60-B.

Figura 4 – Fluxograma das rotas de síntese e processamento dos pós precursores de 8YZ, SZ60-A e SZ60-B



Fonte: autor da dissertação.

4.3. Técnicas de caracterização dos produtos obtidos

4.3.1. DRX

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para verificar as fases cristalinas obtidas dos pós e amostras sinterizadas, utilizando o difratômetro DMAX 2000, Rigaku, com tubo de cobre (Cu-K α). As análises foram efetuadas com passo de 0,02° e tempo de contagem de 10 segundos por passo, com padrão de varredura na faixa angular de 20° a 80°. Os resultados obtidos foram verificados pelos *softwares* Origin8 e Search Match, com auxílio das fichas cristalográficas ICDD® (The International Centre for Diffraction Data®).

4.3.2. ATD

A amostra SZ60-A foi submetida a uma análise térmica diferencial (ATD) empregada no intervalo de temperatura ambiente até 1400°C para verificar as transformações de fases, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ sob fluxo de ar sintético, utilizando o equipamento da Setaram Labsys.

4.3.3. MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregado para verificar a morfologia dos pós e as amostras sinterizadas. Essas amostras de pós foram desagregadas e fixadas em fita de carbono. As amostras sinterizadas também foram fixadas em fitas de carbono e observadas por MEV. A morfologia dos pós obtidos neste trabalho foi verificada pelo equipamento HITACHI TableTop TM-3000.

4.3.4. Método BET

A área de superfície da cerâmica é empregada para determinar o tamanho médio e porosidade das partículas através da adsorção de gás, geralmente nitrogênio líquido ou argônio, pela condensação na superfície livre dos pós sólidos. Essa adsorção pode ser física ou química e é realizada por método BET (Brunauer-

Emmett-Teller). A área superficial do pó de $Y_2O_3-ZrO_2$ calcinado a 550 °C por 1h foi determinada através da adsorção de gás nitrogênio em equipamento Quanta Chrome Nova Win.

4.4. Teste de citotoxicidade

Para verificar a biocompatibilidade de SiO_2-ZrO_2 , foi realizado teste de citotoxicidade indireto sob norma ISO 10993-1:2018, no Centro de Biotecnologia do IPEN.

Meio DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*) foi preparado em temperatura ambiente, com a dissolução do pó e água destilada, até totalizar 1L, com adição de bicarbonato de sódio ao final.

Linhagem celular de fibroblastos de camundongo, NIH/3T3, foi descongelada em banho maria a 37 °C e semeada em meio DMEM suplementado com 10 % de FBS (soro fetal bovino da Atená) e 1 % de solução antibiótica/antimitótica (Invitrogen). A cultura foi incubada em estufa a 37 °C com 5% de CO_2 . Após 24 h, as células estavam aderidas e foi realizada tripsinização e troca de meio. Foi realizada contagem e 2.000 células foram adicionadas em placa de 96 poços.

De acordo com a ISO 10993, a área necessária de extrato é de 6 cm^2/ml , a amostra SZ60-B e os controles positivo e negativo, luva de látex sem talco e alumina, respectivamente, foram esterilizados em fluxo laminar com radiação UV por 20 min cada lado. Os grupos controle e a amostra em meio de cultura foram adicionados em tubo cônico e incubados em banho maria a 37 °C sob constante agitação por 24 h. O meio contendo a amostra e controles positivo e negativo foi adicionado à placa de titulação de 96 poços contendo MTS e MPS. A leitura da placa foi realizada após três dias em espectrofotômetro Thermo Miltiskan Ex, com auxílio de *software* Ascent. A viabilidade celular foi calculada de acordo com a equação:

$$CV (\%) \frac{OD_c}{OD_s} = \times 100$$

Em que CV = Viabilidade celular, ODc = densidade ótica (controle) e ODs = densidade ótica (amostra).

4.5. Ensaio de Bioatividade

A tabela a seguir apresenta os reagentes utilizados no preparo da solução de SBF e concentração iônica em comparação ao plasma humano.

Tabela 1 – Concentração iônica (nM) do SBF e plasma sanguíneo humano

Íon	Solução de SBF (<i>Simulated body fluid</i>)	Plasma sanguíneo humano
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	148,8	103,0
HCO ³⁻	4,2	27,0
HCPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5

A Tabela 2 apresenta a quantidade de cada reagente utilizado, definida na metodologia descrita na ISO 23317:2007.

Tabela 2 – Reagentes para preparo do SBF

Ordem	Reagente	Massa (g)
1	NaCl	7,996
2	NaHCO ₃	0,350
3	KCl	0,224
4	K ₂ HPO ₄ · 3H ₂ O	0,228
5	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0,305
6	1 M – HCl	40 mL
7	CaCl ₂	0,278
8	Na ₂ SO ₄	0,071
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057

Solução de HCl 1 M foi preparada em balão volumétrico partir de solução de HCl concentrada previamente padronizada.

Os reagentes sólidos foram previamente secos em estufa a 65 °C por 1 dia e pesados em balança analítica.

A solução de SBF foi preparada em um recipiente de polietileno de 1000 mL em banho maria a 36,5 °C. Água pura (Milli-Q) foi adicionada até o volume de 700 ml e sob constante agitação com auxílio de agitador magnético, os reagentes foram lentamente adicionados na ordem indicada na Tabela 2 até dissolução completa.

Para evitar a precipitação dos cloretos de magnésio ($MgCl \cdot 6H_2O$) e de cálcio ($CaCl_2$), cerca de 35 mL de HCl 1 M foi gotejado à mistura, e em seguida foram adicionados os reagentes restantes.

Ao final da mistura, o pH foi ajustado com a adição de HCl 1 M até pH 7,45 confirmado em pHmetro e o volume da solução foi completo com água pura até 1000 mL. A solução de SBF pronta foi mantida sob refrigeração, com validade de até 30 dias.

O volume de SBF para a amostra SiO_2-ZrO_2 foi definido conforme a seguinte equação:

$$V_s = S_a / 10$$

onde V_s representa o volume da solução de SBF (mL) e S_a é a área da amostra (mm^2).

A amostra e solução foram adicionadas em tubo *Falcon*, com constante agitação em banho maria a 37 °C e troca da solução a cada dois dias. A avaliação da bioatividade foi realizada no período de 7 e 21 dias.

Ao final, as pastilhas foram lavadas com água destilada, secas em dessecador e caracterizadas por DRX e FTIR. A técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para determinar qualitativamente os grupos químicos presentes na amostra SiO_2-ZrO_2 no período de 7 e 21 dias após imersão em SBF. Foi verificada região do infravermelho (4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1}), no modo de refletância total atenuada (ATR), utilizando o espectrômetro Nicolet 6700 FT-IR da Thermo Scientific.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise das soluções

A pureza da matéria-prima de ZrO_2 utilizada é de 98,5% e da matéria-prima de SiO_2 é de 99,51% (YAMAGATA, CHIEKO et al., 2008). A Tabela 3 apresenta o resultado da análise das soluções precursoras.

Tabela 3 – Resultado de análise das soluções precursoras.

Solução Precursora	Óxido analisado	Concentração (g/L)
$ZrOCl_2$	ZrO_2	214,00
Na_2SiO_3	SiO_2	15,88
YCl_3	Y_2O_3	22,54

5.2. Resultados e discussão de 8YZ

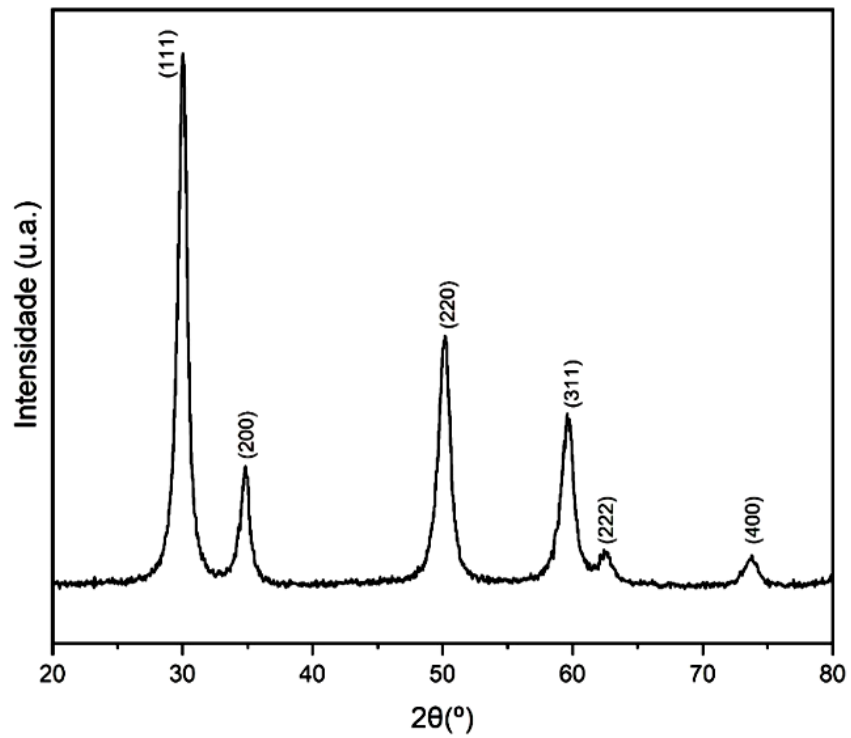
5.2.1. Difratogramas de DRX de 8YZ

Na Figura 5, é apresentado o padrão de DRX do pó precursor de 8YZ calcinado a 550 °C por 1h. Na Figura 5 observa-se somente a presença da fase cúbica, confirmada pela ficha ICDD 82-1246. Essa fase é adequada para aplicação nuclear a que se propõe neste trabalho.

Na Figura 6, é apresentado o padrão de DRX da amostra 8YZ sinterizada a 1500 °C por 1h. Após sinterização, verifica-se maior cristalinidade dos picos, que se tornaram mais estreitos, indicando que a fase cúbica altamente cristalina foi obtida, de acordo com a ficha ICDD 82–1246.

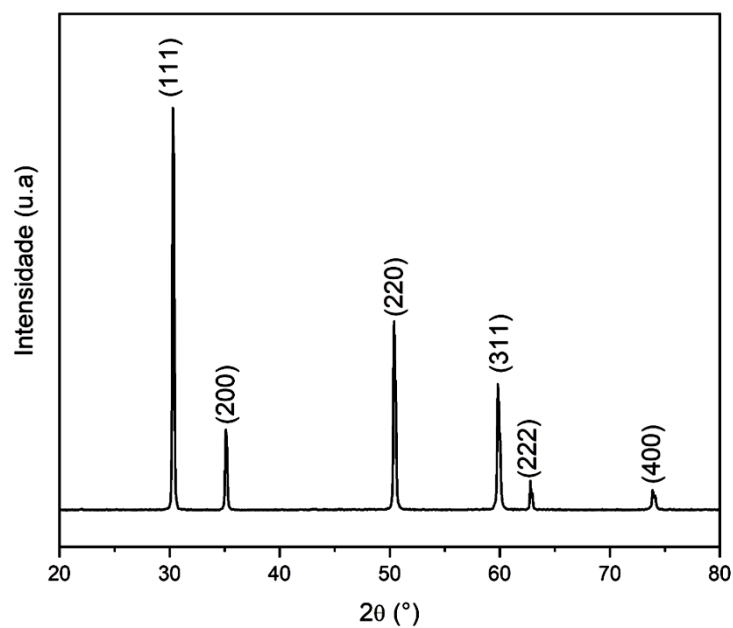
Neste trabalho, a fase totalmente cúbica foi obtida com tempo de sinterização inferior ao observado na literatura (KAMEL; AÏT-AMAR; KAMEL; et al., 2006), indicando que a rota de síntese proposta pode ser empregada na obtenção de pós de YSZ para aplicação em IMF.

Figura 5 – Padrão de difração de DRX do pó precursor de 8YZ calcinado a 550 °C por 1h



Fonte: autor da dissertação.

Figura 6 – Padrão de difração de DRX da amostra 8YZ sinterizada a 1500 °C por 1h

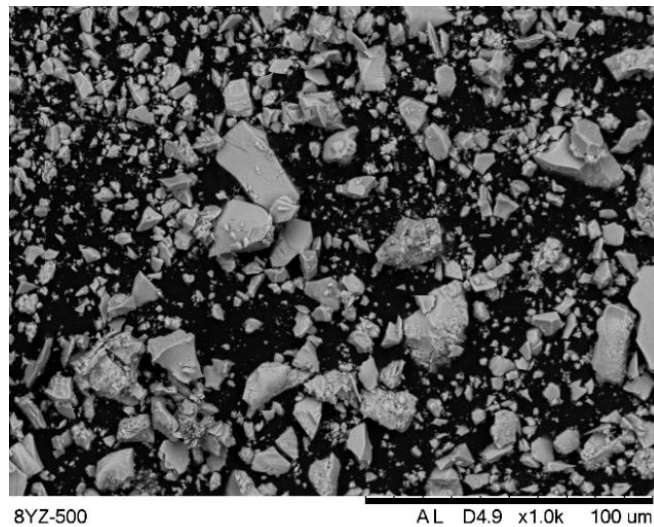


Fonte: autor da dissertação.

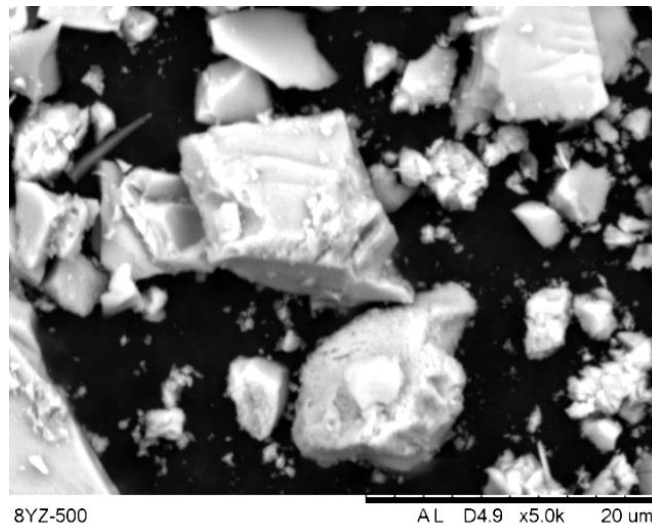
5.2.2. Micrografias obtidas por MEV de 8YZ

A Figura 7 mostra a micrografia obtida por MEV do pó precursor de 8YZ calcinado a 550 °C por 1h.

Figura 7– Micrografia obtida por MEV do pó precursor de 8YZ calcinado a 550 °C por 1h



(a)



(b)

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 7 (a), observa-se uma ampla distribuição granulométrica, com aglomerados irregulares e na Figura 7 (b) verifica-se que os aglomerados possuem

dimensões de até 20 μm . Há partículas pequenas e os aglomerados observados são aparentemente porosos.

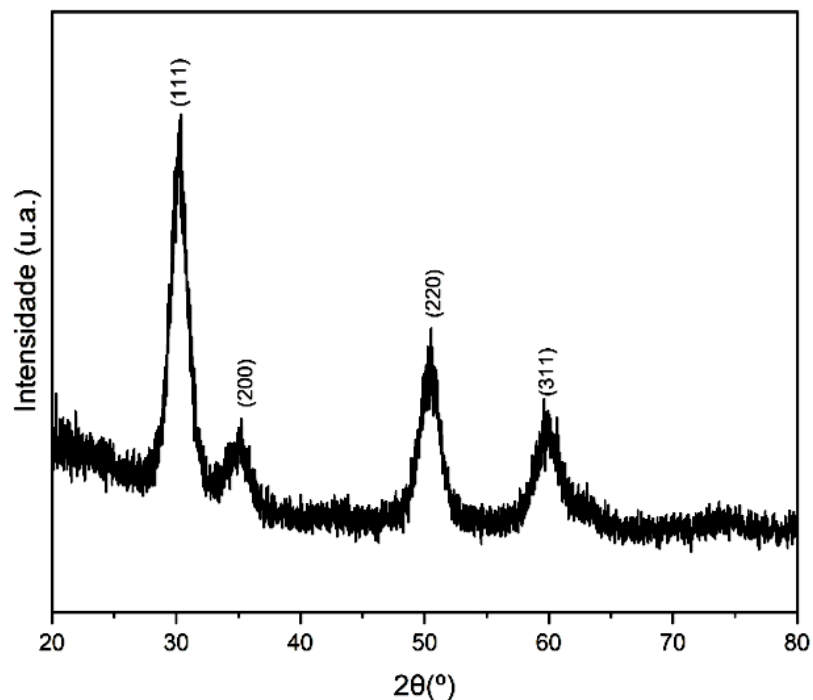
Análise realizada pelo método B.E.T. revelou a área superficial de 104,129 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ em 8YZ, o que sugere alta sinterabilidade do pó além de confirmar o caráter poroso dos aglomerados.

5.3. Resultados e discussão de SZ60-A e SZ60-B

5.3.1. Difratogramas de DRX de SZ60-A e SZ60-B

A Figura 8 exibe o padrão de difração de DRX do pó precursor de SZ60-A calcinado a 950 °C por 3h.

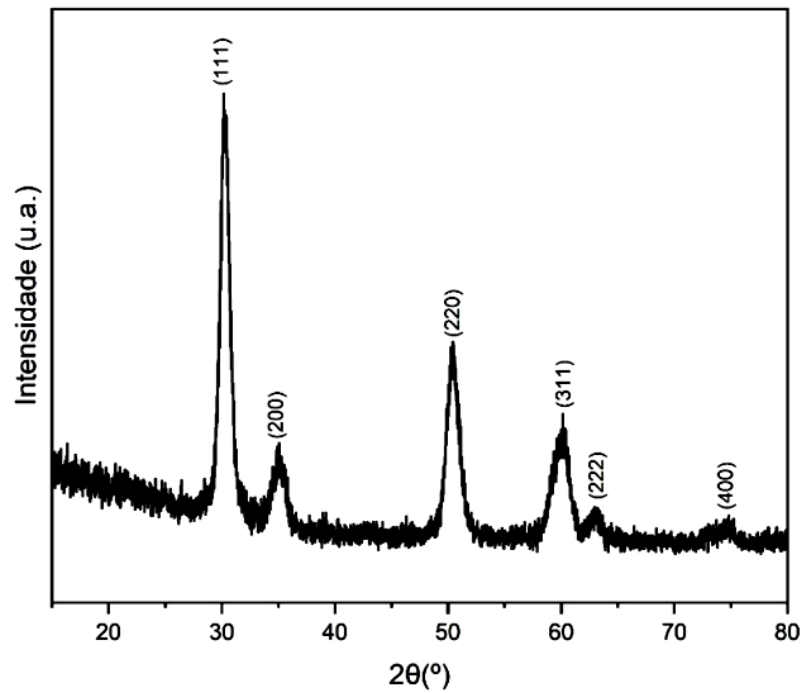
Figura 8 – Padrão de difração de DRX do pó precursor de SZ60-A calcinado a 950°C por 3h



Fonte: autor da dissertação.

A Figura 9 exibe o padrão de difração de DRX do pó precursor de SZ60-B calcinado a 950 °C por 3h.

Figura 9 – Padrão de difração de DRX do pó precursor de SZ60-B calcinado a 950 °C por 3h

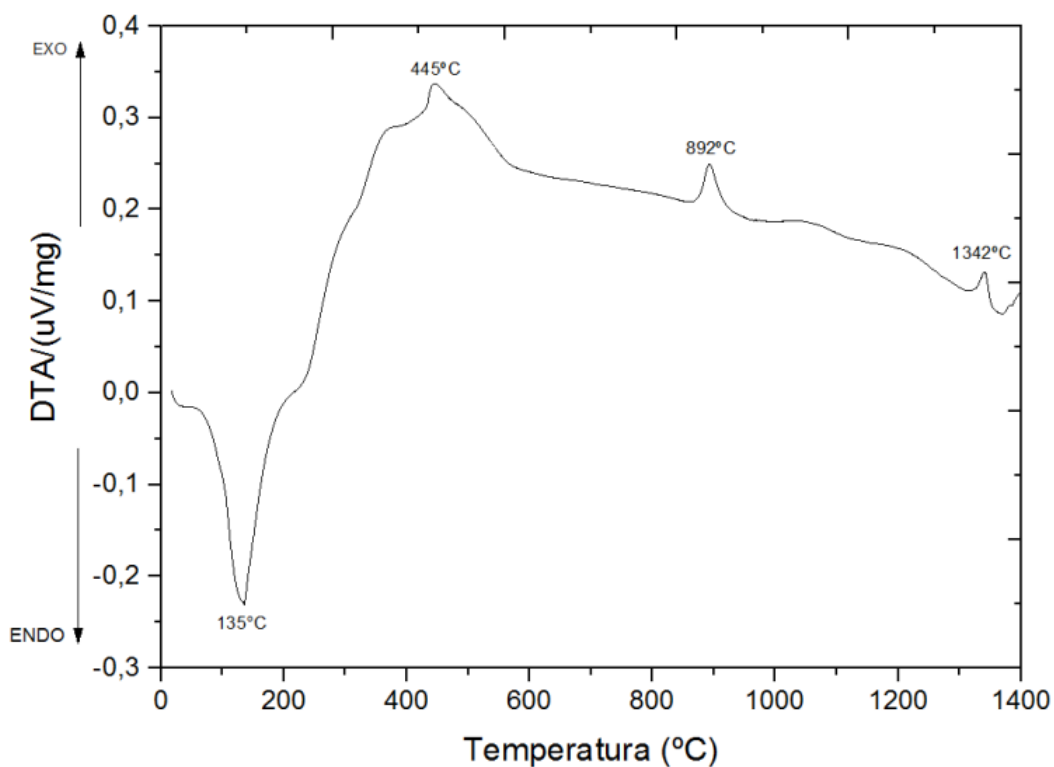


Fonte: autor da dissertação.

As Figuras 8 e 9 mostram que os pós SZ60-A e SZ60-B possuem a mesma estrutura cristalina, porém, observam-se picos cristalinos levemente mais estreitos em SZ60-B. Identifica-se a fase tetragonal, de acordo com a ficha ICDD 6-266 e a presença de sílica não foi observada. É importante ressaltar que neste trabalho a fase tetragonal foi obtida em metade do tempo praticado por Vasanthavel, que foi de 6h (2014).

Os pós SZ60-A e SZ60-B foram submetidos a sinterização a 1100 °C por 3h para posterior teste de citotoxicidade e bioatividade. A Figura 10 exhibe o resultado de análise de ATD da amostra SZ60-A após sinterização.

Figura 10 – Gráfico da análise térmica diferencial de SZ60-A

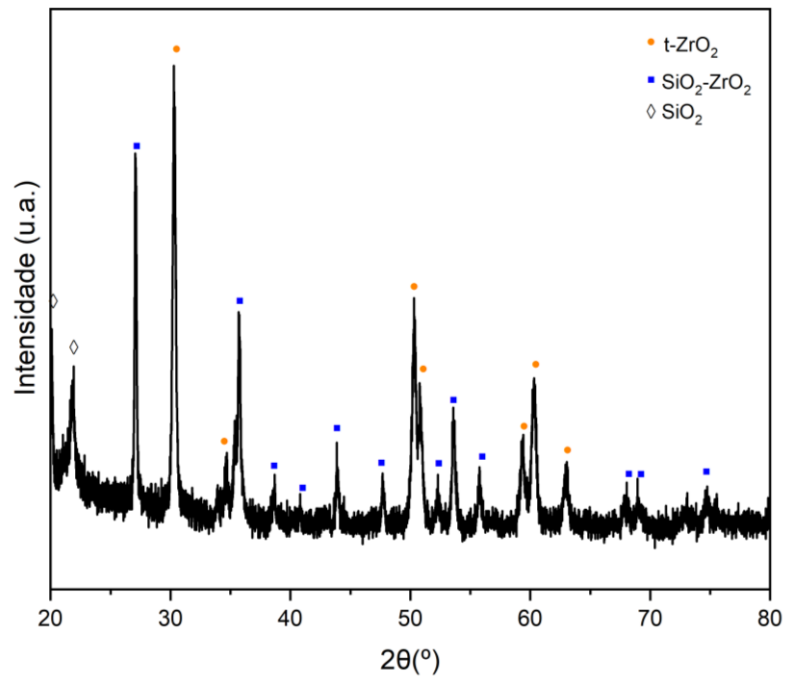


Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 10, verifica-se a presença de pico endotérmico a 135 °C, que pode ser atribuído perda de água na amostra. Os picos exotérmicos podem ser atribuídos às mudanças de fases cristalinas da zircônia.

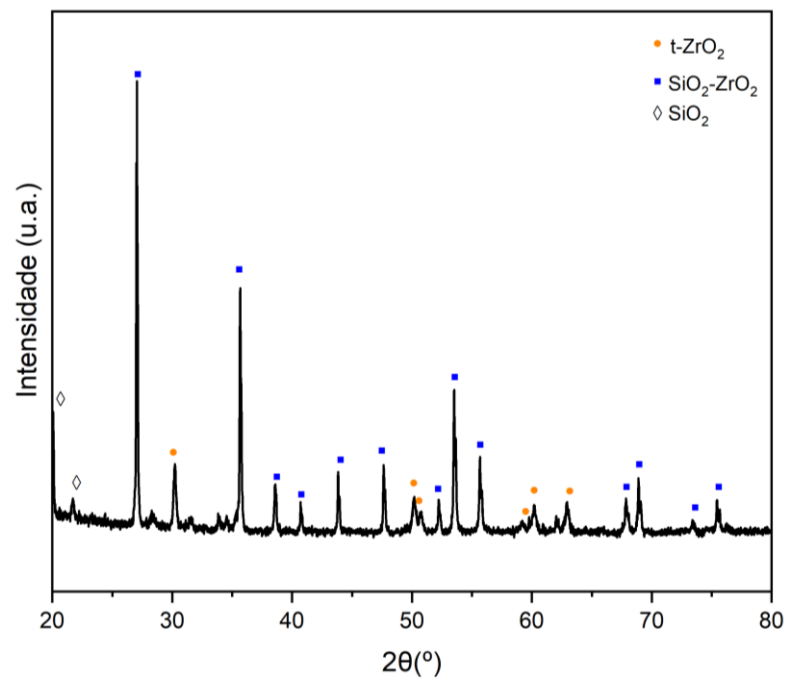
A Figura 11 mostra o padrão de difração de DRX da amostra SZ60-A e a Figura 12 apresenta o padrão de difração de DRX da amostra SZ60-B sinterizadas a 1100 °C por 3h.

Figura 11 – Padrão de difração de DRX da amostra SZ60-A sinterizada a 1100 °C por 3h



Fonte: autor da dissertação.

Figura 12 – Padrão de difração de DRX da amostra SZ60-B sinterizada a 1100 °C por 3h



Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 11, nota-se a presença da fase tetragonal, confirmada pelas fichas ICDD 6-266 e-79-1766. Na Figura 12 foi verificada a presença das fases tetragonal, confirmada pelas fichas ICDD 6-266 e-79-1766.

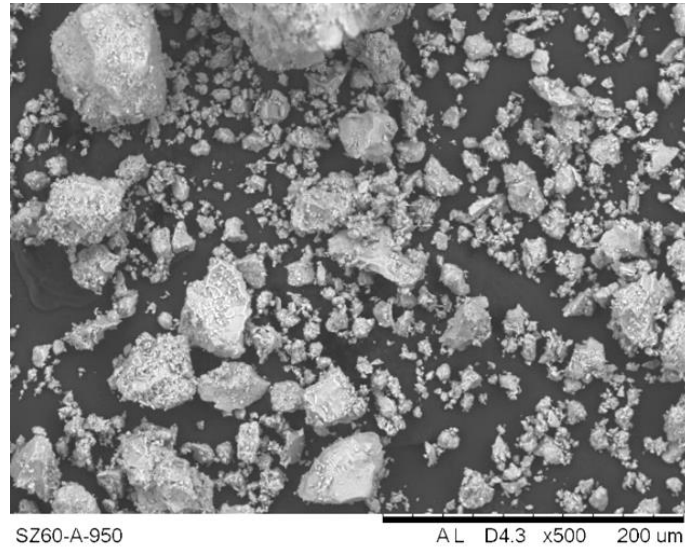
Na Figura 11 observa-se que em SZ60-A majoritariamente a zircônia tetragonal livre de sílica. O difratograma da amostra SZ60-B (Figura 12) revelou a presença da zircônia tetragonal altamente cristalina e majoritariamente estabilizada pela sílica, a fase cristalina foi confirmada pelas fichas ICDD 6-266 e 79-1766. Esse resultado deve ser decorrente da etapa de secagem do pó, pois com o uso do roto-evaporador o processo de evaporação da suspensão ocorre no ponto azeotrópico da água e etanol, promovendo melhor homogeneização dos hidróxidos decorrente da secagem.

5.3.2. Micrografias obtidas por MEV dos pós precursores de SZ60-A e SZ60-B

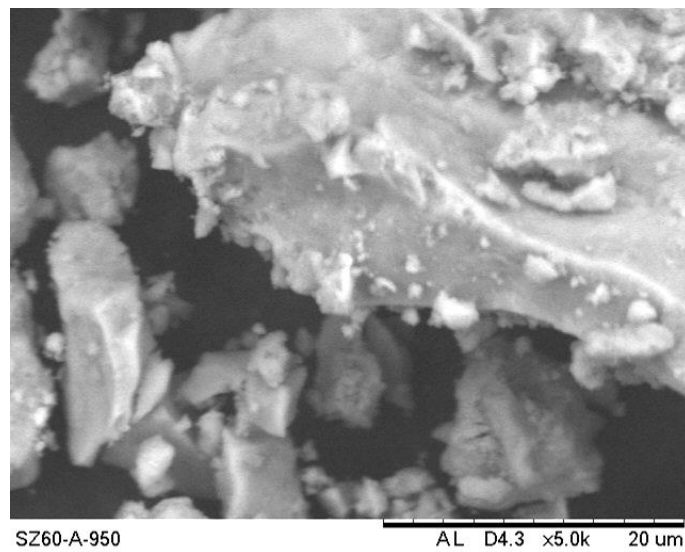
A Figura 13 apresenta a micrografia obtida por MEV do pó SZ60-A após calcinação a 950 °C por 3h. Na Figura 13 (a) pode-se observar a ampla distribuição granulométrica dos aglomerados de SZ60-A, de morfologia arredondada de tamanhos variados inferiores a 100 µm recobertos por partículas menores. Na Figura 13 (b), observa-se que no aglomerado de SZ60-A, partículas menores recobrem a sua superfície.

A Figura 14 apresenta a micrografia obtida por MEV do pó de SZ60-B após calcinação a 950 °C por 3h. Na Figura 14 (a), observa-se a distribuição granulométrica dos aglomerados de SZ60-B, os aglomerados menores de 50 µm exibem aparência arredondada. Na Figura 14 (b), verifica-se a presença de aglomerados maiores irregulares facetados e aglomerados menores de aspecto arredondados.

Figura 13 – Micrografia obtida por MEV do pó SZ60-A após calcinação a 950 °C por 3h



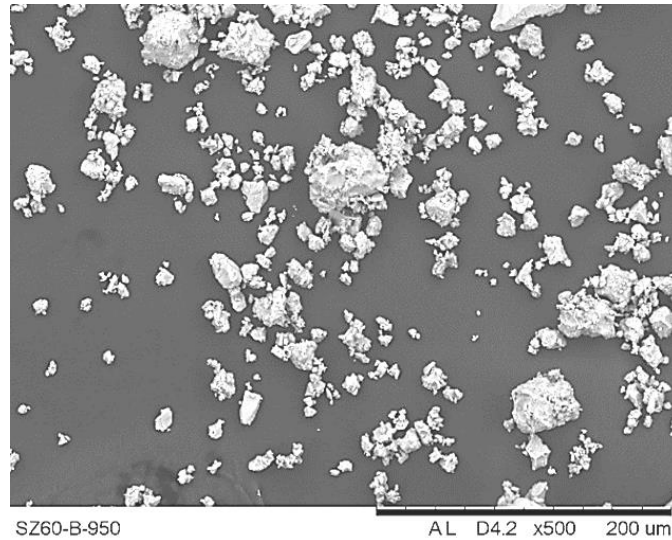
(a)



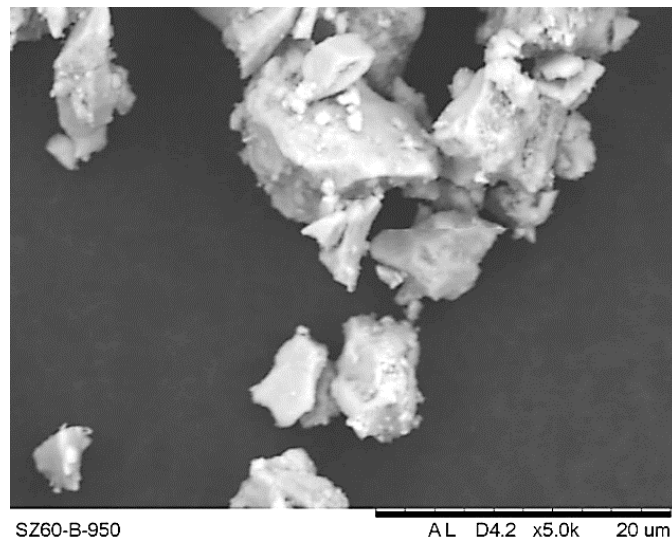
(b)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 14 – Micrografia obtida por MEV do pó de SZ60-B após calcinação a 950 °C por 3h



(a)



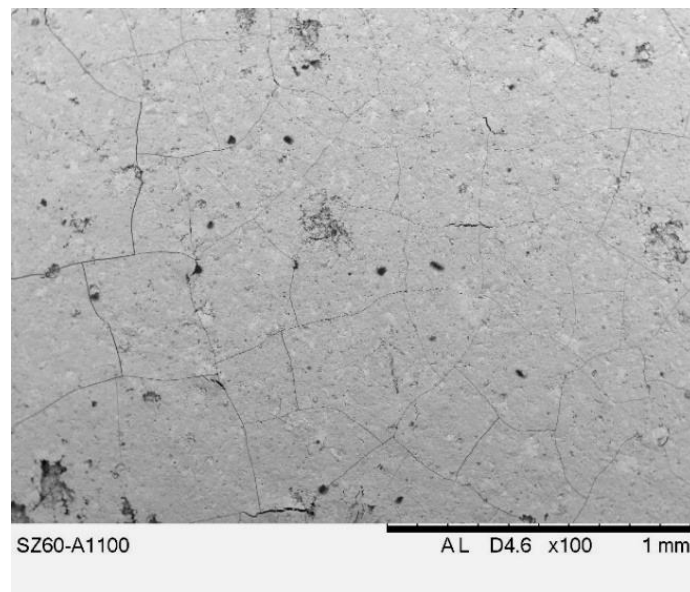
(b)

Fonte: autor da dissertação.

5.3.3. Micrografias obtidas por MEV dos corpos sinterizados de SZ60-A e SZ60-B

A Figura 15 apresenta a micrografia obtida por MEV da superfície da amostra SZ60-A sinterizada a 1100 °C.

Figura 15 – Micrografia obtida por MEV da amostra SZ60-A sinterizada a 1100 °C por 3h

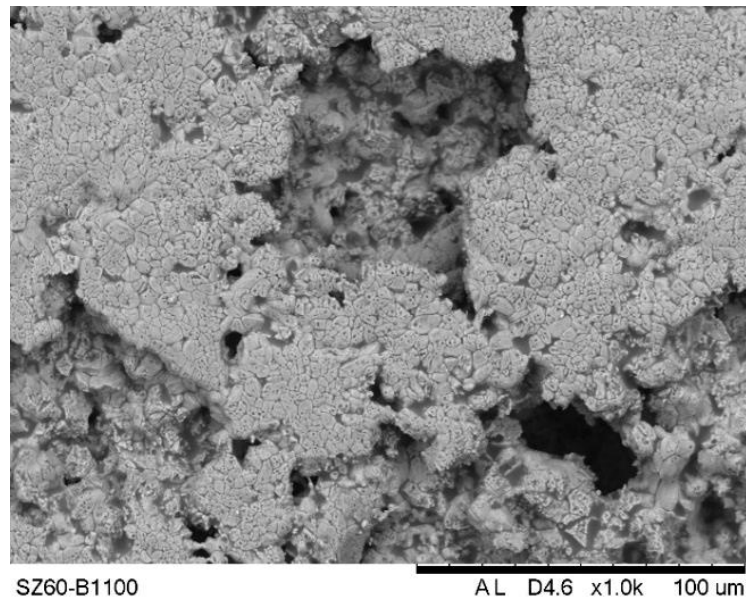


Fonte: autor da dissertação.

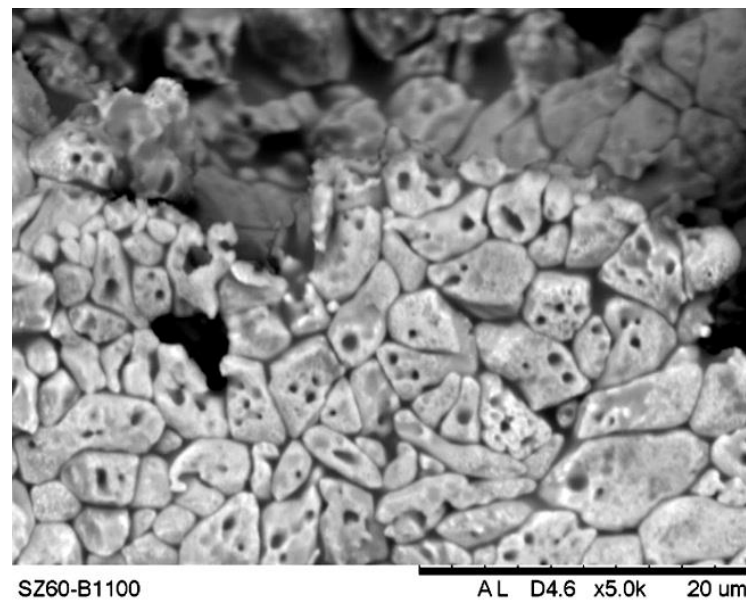
Na Figura 15 pode se observar rachaduras por toda a peça. Essas rachaduras observadas podem ser decorrentes da transformação de fases no processo de resfriamento, portanto o material não é recomendado para uso em aplicações onde a integridade do corpo cerâmico é necessária.

A Figura 16 apresenta a micrografia obtida por MEV da amostra SZ60-B sinterizada a 1100 °C por 3h.

Figura 16 – Micrografia obtida por MEV da superfície da amostra SZ60-B sinterizada a 1100 °C por 3h



(a)



(b)

Fonte: Autor da dissertação.

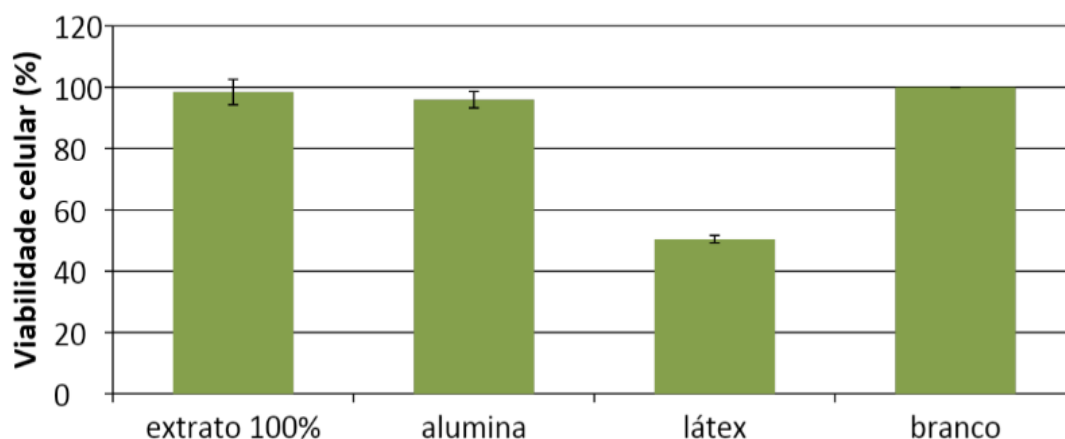
A Figura 16 (a) apresenta a micrografia obtida por MEV da superfície da amostra SZ60-B, verifica-se grande porosidade na superfície da amostra. A Figura 16 (b) evidencia os contornos de grão e porosidade, inclusive dentro dos grãos. A porosidade obtida é uma característica necessária para migração celular,

vascularização e crescimento ósseo interno em biomateriais cerâmicos (ZHANG; VAN LE, 2020).

5.3.4. Teste de citotoxicidade

A Figura 17 mostra o gráfico de viabilidade celular de fibroblastos de camundongo em relação à amostra SZ60-B, alumina e látex.

Figura 17 – Viabilidade celular de fibroblastos de camundongo em relação à amostra SZ60-B, alumina e látex



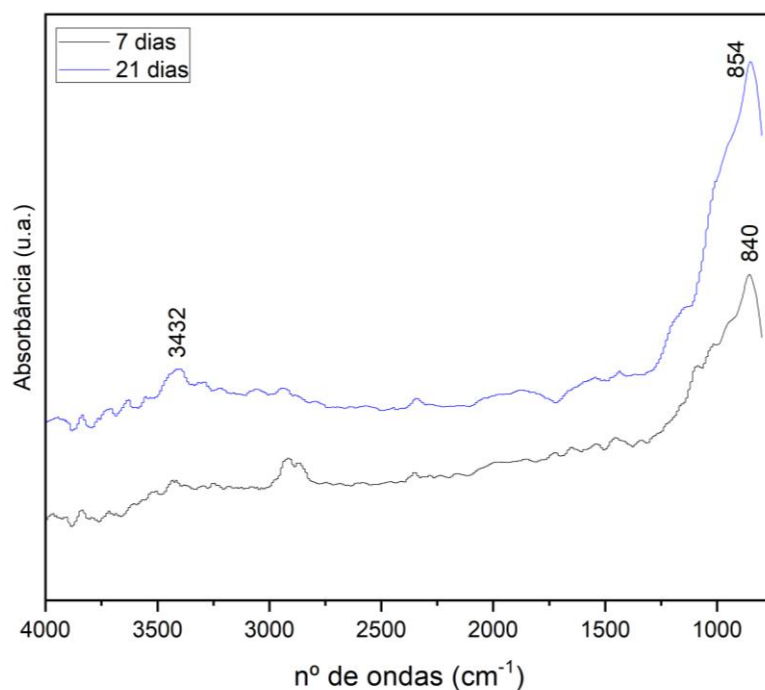
Fonte: autor da dissertação.

Os resultados mostrados na Figura 17 indicam que a amostra SZ60-B não é citotóxica para linhagem celular 3T3-NIH, pois a sobrevivência das células está acima da viabilidade celular >70% requerida de acordo com a norma NBR ISO 10993-12:2012.

5.3.5. Ensaio de bioatividade

A Figura 18 exibe os espectros de FTIR da amostra SZ60-B após imersão em SBF por 7 e 21 dias.

Figura 18 – Espectro de FTIR da amostra SZ60-B após imersão em SBF por 7 e 21 dias.



Fonte: autor da dissertação.

No espectro da Figura 18 verificam-se os picos nas bandas 854 cm^{-1} e 3432 cm^{-1} . A banda 854 cm^{-1} é atribuída a grupos de Si-OH e a banda 3432 cm^{-1} corresponde a presença de OH^- . A ausência das bandas na faixa $1030\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$, referentes ao grupo PO_4^{3-} que são característicos de hidroxiapatita indica que até 21 dias não ocorreu a sua deposição na superfície da amostra. A ausência de bioatividade pode ser explicada pelas fortes ligações Si-O-Zr que limita a formação de Si-OH e impede que as etapas sequenciais ocorram (MONTAZERIAN et al., 2015). Vasanthavel (2016) afirma que esse sistema apresenta bioatividade após imersão em SBF por 36 dias, portanto, sugere-se que nos próximos estudos seja realizado maior tempo de imersão para observação da hidroxiapatita na superfície da amostra.

6 CONCLUSÕES

Sintetizou-se a cerâmica do sistema $Y_2O_3-ZrO_2$ pelo método de coprecipitação que apresentou a fase cúbica altamente cristalina, de interesse para aplicação nuclear.

O método e síntese empregado garantiu a obtenção de elevada área superficial do pó.

Foi apresentado um método inovador para a síntese de pó do sistema SiO_2-ZrO_2 através da combinação dos métodos sol-gel e coprecipitação. Este método é inovador, uma vez que até a finalização deste trabalho, não foi encontrado na literatura processo semelhante para obtenção de t- ZrO_2 além de utilizar SiO_2 como dopante.

A zircônia tetragonal foi estabilizada com a sílica em tempo de tratamento térmico de 3h, inferior ao observado em literatura.

O processo de secagem em rotoevaporador praticado no presente trabalho influenciou positivamente na homogeneidade do pó precursor para obtenção da cerâmica de interesse.

A biocerâmica SiO_2-ZrO_2 não apresentou citotoxicidade para linhagem celular 3T3-NIH. Desta forma, pode ser considerada para uso biomédico.

Até 21 dias de imersão em SBF não foi possível observar a bioatividade na amostra de SiO_2-ZrO_2 preparada.

É importante ressaltar que o aproveitamento do efluente Na_2SiO_3 pode ser estendido para a síntese de outros compostos à base de sílica que possuem um vasto campo de aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. **Manual de registro e cadastramento de materiais de uso em saúde** – Brasília –ABDI, 2011.
- AMARAL, J. C. B. S.; MORAIS, C. A. Equilibrium of zirconium and hafnium in the process of extraction with TBP in nitric medium – Influence in the Zr / Hf separation. **Minerals Engineering**, v. 146, p. 1–6, 2020.
- ARAÚJO, M.; MIOLA, M.; VENTURELLO, A.; BALDI, G.; PÉREZ, J.; VERNÉ, E. Glass coatings on zirconia with enhanced bioactivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 13, p. 3201–3210, 2016.
- BANDA, R.; LEE, M. S. Solvent extraction for the separation of Zr and Hf from aqueous solutions. **Separation and Purification Reviews**, v. 44, n. 3, p. 199–215, 2015.
- BELO, Y. D.; SONZA, Q. N.; BORBA, M.; BONA, A. D. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica. **Cerâmica**, v. 59, n. 352, p. 633–639, 2013.
- BEYER, G. H. C. R. P. P. H. C. Separating Hafnium from Zirconium. **Ind. Eng. Chem.**, v. 50, n. 2, p. 141–143, 1958.
- BISPO, L. B. Revista Brasileira de Odontologia Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia. **Rev. bras. odontol**, p. 24–33, 2015.
- BLUMENTHAL, W. B. Zirconium chemistry in industry. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 12, p. 604–610, 1962.
- BRYKALA, M.; WALCZAK, R.; WAWSZCZAK, D.; KILIM, S.; ROGOWSKI, M.; STRUGALSKA-GOLA, E.; OLCZAK, T.; SMOLINSKI, T.; SZUTA, M. Preparation by the Double Extraction Process with preliminary neutron irradiation of yttria or calcia stabilised cubic zirconium dioxide microspheres. **Nuclear Engineering and Technology**, 2020.
- CATAURO, M.; BARRINO, F.; DAL POGGETTO, G.; MILAZZO, M.; BLANCO, I.; VECCHIO CIPRIOTI, S. Structure, drug absorption, bioactive and antibacterial properties of sol-gel SiO₂/ZrO₂ materials. **Ceramics International**, 2020.
- CHADWICK, EDWARD G.; CLARKIN, O.M.; TANNER, D. A. Hydroxyapatite formation on metallurgical grade porous silicon nanosponge particles. In: DEMIRCHAN, V. S. G. & A. C. **Hydroxyapatite: synthesis, properties, and**

applications. 2013. cap. 10, p. 361–383.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Zirconia as a biomaterial. **Comprehensive Biomaterials II**, n. 11, p. 122–144, 2017.

CHEVALIER, Jérôme. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, n. 4, p. 535–543, 2006. - MIT, 1997.

CHIANG, Y.M. BIRNIE III, D; KINGERY, W.D. **Physical Ceramics -Principles for Ceramic Science and Engineering**, John Wiley & Sons

COTTON, S. A. Titanium, zirconium and hafnium. **Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section A**, v. 92, p. 147–156, 1996.

DEGUELDRE, C; PARATTE, J. . Concepts for an inert matrix fuel, an overview. **Journal of Nuclear Materials**, v. 274, n. 1–2, p. 1–6, 1999.

DEGUELDRE, C; YAMASHITA, T. Inert matrix fuel strategies in the nuclear fuel cycle: The status of the initiative efforts at the 8th inert matrix fuel workshop. In: **Journal Of Nuclear Materials**, 2003, v. 319, p. 1–5.

DEGUELDRE, Claude; PARATTE, J. M. Basic properties of a zirconia-based fuel material for light water reactors. **Nuclear Technology**, v. 123, n. 1, p. 21–29, 1998.

DEGUELDRE, Claude; WIESENACK, W. Zirconia inert matrix fuel for plutonium and minor actinides management in reactors and as an ultimate waste form. In: **Materials Research Society Symposium Proceedings**, 2008, v. 1104, p. 52–62.

DEY, S.; DRAZIN, J. W.; WANG, Y.; VALDEZ, J. A.; HOLESINGER, T. G.; UBERUAGA, B. P.; CASTRO, R. H. R. Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: Insights from yttria stabilized zirconia. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–10, 2015. a.

DEY, S.; DRAZIN, J. W.; WANG, Y.; VALDEZ, J. A.; HOLESINGER, T. G.; UBERUAGA, B. P.; CASTRO, R. H. R. Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: Insights from yttria stabilized zirconia. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–9, 2015. b.

DIMESSO, L. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology**, 2017.

DIXIT, M.; KUMAR, A. **In Vitro Gene Genotoxicity Test Methods**. Elsevier Inc., 2018. 67–89 p.

DOROZHKIN, S. V. Biocomposites and hybrid biomaterials based on calcium orthophosphates. **Biomatter**, v. 1, n. 1, p. 3–56, 2011.

DUDNIK, E. V.; ZAITSEVA, Z. a.; SHEVCHENKO, A. V.; LOPATO, L. M. Theory ,

Production Technology , and Properties of Powders and Fibers Methods for Prparing Fine Powdrns Based on Dioxide (Review). **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 7, n. 7, p. 24–30, 1994.

ENGHAG, P. **Encyclopedia of the Elements**. 1. ed., 2004. 1243 p.

EVANS, J. W., & DE JONGHE, L. C. **Production of Powders**. 2016. 355–382 p.

GREMILLARD, L.; EPICIER, T.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G. Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics. **Acta Materialia**, v. 48, n. 18–19, p. 4647–4652, 2000.

HELLWIG, C.; POUCHON, M.; RESTANI, R.; INGOLD, F.; BART, G. Fabrication and microstructure characterization of inert matrix fuel based on yttria stabilized zirconia. **Journal of Nuclear Materials**, v. 340, n. 2–3, p. 163–170, 2005.

HENCH, L. Bioactive ceramics. **Journal of Bone and Joint Surgery - Series B**, v. 76, n. 6, p. 861–862, 1994.

HUANG, Z.; HAN, W.; FENG, Z.; QI, J.; WU, D.; WEI, N.; TANG, Z.; ZHANG, Y.; DUAN, J.; LU, T. The effects of precipitants on co-precipitation synthesis of yttria-stabilized zirconia nanocrystalline powders. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 90, n. 2, p. 359–368, 2019.

HUSSEIN, K. H.; PARK, K. M.; KANG, K. S.; WOO, H. M. Biocompatibility evaluation of tissue-engineered decellularized scaffolds for biomedical application. **Materials Science and Engineering C**, v. 67, p. 766–778, 2016.

IAEA. Viability of inert matrix fuel in reducing plutonium amounts in reactors. **International Atomic Energy Agency**, p. 90, 2006.

INGOLD, F. BURGHARTZ, M. LEDERGERBER, G. Zirconia Based Inert Matrix Fuel: Fabrication concepts and feasibility studies. **Volume IV: Nuclear Energy and Safety**. 1999. p. 67–71.

IWATA, N. Y.; LEE, G. H.; TOKUOKA, Y.; KAWASHIMA, N. Sintering behavior and apatite formation of diopside prepared by coprecipitation process. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 34, n. 4, p. 239–245, 2004.

K.A.SHAHID; SAEED, D.; JAN, S.; MASOOD, A.; AKHTAR, J. **Extraction of Zirconium From Zircon . (a New Process)**. 1985.

KALAVATHI, V.; BHUYAN, R. K. A detailed study on zirconium and its applications in manufacturing process with combinations of other metals, oxides and alloys - A review. In: **Materials Today: Proceedings**, 2019, v. 19, p. 781–786.

KAMEL, N.; AÏT-AMAR, H.; KAMEL, Z.; SOUAMI, N.; TELMOUNE, S.; OUAREZKI,

- S. On the basic properties of an iron-based simulated cermet inert matrix fuel, synthesized by a dry route in oxidizing conditions. *Progress in Nuclear Energy*, v. 48, n. 6, p. 590–598, 2006.
- KAMEL, N.; AÏT-AMAR, H.; TAOUINET, M.; BENAZZOUZ, C.; KAMEL, Z.; FODIL-CHERIF, H.; TELMOUNE, S.; SLIMANI, R.; ZAHRI, A.; SAHEL, D. Comparative study of simulated zirconia inert matrix fuel stabilized with yttrium, lanthanum or praseodymium: Synthesis and leaching tests. *Progress in Nuclear Energy*, v. 48, n. 1, p. 70–84, 2006.
- KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 2006.
- LUMPKIN, G. R. Ceramic Host Phases for Nuclear Waste Remediation. *Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry: From Fundamental Systems to Practical Applications*, p. 333–377, 2016.
- MENVIE BEKALE, V.; SATTONNAY, G.; LEGROS, C.; HUNTZ, A. M.; POISSONNET, S.; THOMÉ, L. Mechanical properties of cubic zirconia irradiated with swift heavy ions. *Journal of Nuclear Materials*, v. 384, n. 1, p. 70–76, 2009.
- MISTARIHI, Q.; UMER, M. A.; KIM, J. H.; HONG, S. H.; RYU, H. J. Fabrication of ZrO₂-based nanocomposites for transuranic element-burning inert matrix fuel. *Nuclear Engineering and Technology*, v. 47, n. 5, p. 617–623, 2015.
- MOKHTAR, M.; ALI, W. F. F. W.; DJUANSJAH, J. R. P. Influence of silica content on the stabilization of tetragonal zirconia for biomedical applications. *AIP Conference Proceedings*, p. 6–11, 2019.
- MONTAZERIAN, M.; SCHNEIDER, J. F.; YEKTA, B. E.; MARGHUSSIAN, V. K.; RODRIGUES, A. M.; ZANOTTO, E. D. Sol–gel synthesis, structure, sintering and properties of bioactive and inert nano-apatite–zirconia glass–ceramics. *Ceramics International*, v. 41, n. 9, p. 11024–11045, 2015.
- OECD; MOMPEAN, F. Chemical Thermodynamics of Zirconium. *Chemical Thermodynamics*, v. 8, p. 544, 2005.
- PECHISHCHEVA, N. V.; SHUNYAEV, K. Y.; MELCHAKOVA, O. V. Zirconium in modern analytical chemistry. *Reviews in Analytical Chemistry*, v. 37, n. 2, , 2018.
- PERKS, C.; MUDD, G. Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review. *Ore Geology Reviews*, v. 107, p. 629–646, 2019.
- PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999.

- PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.
- PÖML, P.; KONINGS, R. J. M.; SOMERS, J.; WISS, T.; DE HAAS, G. J. L. M.; KLAASSEN, F. C. Inert matrix fuel. In: ALLEN, T.; STOLLER, R.; YAMANAKA, S. **Comprehensive Nuclear Materials**. 3. ed., 2012. v. 3, cap. 3.09, p. 237–256.
- PONNILAVAN, V.; VASANTHAVEL, S.; SINGH, R. K.; KANNAN, S. Influence of La³⁺ additions on the phase behaviour and antibacterial properties of ZrO₂-SiO₂ binary oxides. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 7632–7639, 2015.
- RATNER, B. D.; HOFFMANN A.; SCHOEN, F.; LEMONS J. **Biomaterials Science**. Elsevier, 2004.
- PESSOA, U. R. L.; YOSHIDA, I. V. P.; ACCHAR, W.; NASAR, M. C.; S., R.; nasar. Efeito da adição de sio₂ na estabilização da zircônia. **17º CBECIMAT - Congresso Brasileiro De Engenharia E Ciência Dos Materiais**, 2006, p. 779–789.
- ROBERT, E. H. H.; POINDEXTER. The silicon-silicon dioxide system: Its microstructure and imperfections. **Reports on Progress in Physics**, v. 57, n. 8, p. 791–852, 1994.
- RODRIGUES, V. G.; ERETIDES, G. T.; RODAS, A. D.; CASTANHO, S. R. H. M.; YAMAGATA, C. Síntese de pós biocerâmicos dos sistemas CaO-MgO-SiO₂ e SiO₂-ZrO₂ por sol-gel e coprecipitação. **International Conference For Academia Ann Industry Co-Operation And 2nd International Meeting In Materials Science And Engineering Of Maranhão**, 2021, p. 1–7.
- ROSENBERG, H.; SHARIF, A. Hafnium Production and Refining. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. 2016. p. 8–10.
- SAGNOTTI, L. **Degradation of Implant Materials, Chapter 9: Degradation of bioceramics**. 2014.
- SIDGWICK, N. V. **The chemical elements and their compounds**. 1960, 529 p.
- STOIA, M.; BARVINSCHI, P.; BARVINSCHI, F. Structural and morphologic characterization of zirconia-silica nanocomposites prepared by a modified sol-gel method. **Journal of Crystal Growth**, v. 401, p. 462–468, 2014.
- STREIT, M.; WIESENACK, W.; TVERBERG, T.; HELLWIG, C.; OBERLÄNDER, B. C. Yttrium stabilised zirconia inert matrix fuel irradiation at an international research reactor. **Journal of Nuclear Materials**, v. 352, n. 1–3, p. 349–356, 2006.
- SULAIMAN, T. A.; ABDULMAJEED, A. A.; SHAHRAMIAN, K.; LASSILA, L. Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized

monolithic zirconia. *Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 118, n. 2, p. 216–220, 2017.

THRIDANDAPANI, R. R.; FOLGAR, C. E.; FOLZ, D. C.; CLARK, D. E.; WHEELER, K.; PERALTA, P. Microwave sintering of 8 mol% yttria-zirconia (8YZ): An inert matrix material for nuclear fuel applications. *Journal of Nuclear Materials*, v. 384, n. 2, p. 153–157, 2009.

TOSIRIWATANAPONG, T.; SINGHATANADGIT, W. Zirconia-Based Biomaterials for Hard Tissue Reconstruction. *Bone and Tissue Regeneration Insights*, v. 9, p. 1–9, 2018.

USOV, I. O.; RUBANOV, S.; WON, J.; SUVOROVA, A. A. Transformation of YSZ under high fluence argon ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 326, p. 283–288, 2014.

VALLET-REGÍ, M.; BALAS, F. Silica Materials for Medical Applications. *The Open Biomedical Engineering Journal*, v. 2, n. 1, p. 1–9, 2008.

VASANTHAVEL, S.; DERBY, B.; KANNAN, S. Stabilization of a: T -ZrO₂ polymorph in a glassy SiO₂ matrix at elevated temperatures accomplished by ceria additions. *Dalton Transactions*, v. 46, n. 21, p. 6884–6893, 2017.

VASANTHAVEL, Subramaniyan; KANNAN, S. Development of Ageing Resistant and Bioactive t-ZrO₂ Polymorph by the combined additions of Ca²⁺, PO₄³⁻ and SiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, n. 4, p. 1212–1220, 2016.

VASANTHAVEL, Subramaniyan; NANDHA KUMAR, P.; KANNAN, S. Quantitative analysis on the influence of SiO₂ content on the phase behavior of ZrO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 2, p. 635–642, 2014.

XU, L.; XIAO, Y.; VAN SANDWIJK, A.; XU, Q.; YANG, Y. Production of nuclear grade zirconium: A review. *Journal of Nuclear Materials*, v. 466, p. 21–28, 2015.

XU, L.; XIAO, Y.; VAN SANDWIJK, A.; XU, Q.; YANG, Y. Separation of zirconium and hafnium: A review. *Energy Materials*, 2014, p. 451–457.

YAMAGATA, C.; LEME, D. R.; CASTANHO, S. R. H. M. Use of waste water glass as silica supplier in synthesis of pure and Mg-doped lanthanum silicate powders for IT-SOFC application. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 12, p. 3416–3420, 2019.

YAMAGATA, Chieko; ANDRADE, J. B.; USSUI, V.; LIMA, N. B.; PASCHOAL, J. O. A. High purity zirconia and silica powders via wet process: Alkali fusion of zircon

sand. ***Materials Science Forum***, p. 1279–1284, 2008.

YU, T.; WU, X.; XIE, J. Sen; QIN, M.; LI, Z. F.; LIU, Z. J.; CHEN, H. W. A study on the burn-up characteristics of inert matrix fuels. ***Progress in Nuclear Energy***, v. 78, p. 341–345, 2015.

ZHANG, K.; VAN LE, Q. Bioactive Glass Coated Zirconia for Dental Implants: a review. ***Journal of Composites and Compounds***, v. 2, n. 1, p. 10–17, 2020.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508–000
Fone/Fax(0XX11) 3133–8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**