



AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Cerâmicas de nitreto de silício contendo óxidos de silício, estrôncio e alumínio para substituições ósseas**

**SERGIO FERREIRA DO NASCIMENTO**

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

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva**

**São Paulo**

**2019**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**Cerâmicas de nitrato de silício contendo óxidos de silício, estrôncio e  
alumínio para substituições ósseas**

**SERGIO FERREIRA DO NASCIMENTO**

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

**Orientadora:  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cecilia Chaves Guedes e  
Silva**

**Versão Corrigida  
Versão Original disponível no IPEN**

**São Paulo  
2019**

Fonte de Financiamento: FAPESP (Processo 2015/02265-7)

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

Como citar:

NASCIMENTO, S. F. do ***Cerâmicas de nitreto de silício contendo óxidos de silício, estrôncio e alumínio para substituições ósseas***. 2019. 100 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Nascimento, Sergio Ferreira do  
Cerâmicas de nitreto de silício contendo óxidos de silício, estrôncio e alumínio para substituições ósseas / Sergio Ferreira do Nascimento; orientadora Cecilia Chaves Guedes e Silva. -- São Paulo, 2019.  
100 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. nitreto de silício. 2. sinterização. 3. biocerâmicas. 4. microestrutura. 5. propriedades mecânicas. I. Guedes e Silva, Cecilia Chaves, orient. II. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

A realização deste mestrado foi uma experiência verdadeiramente transformadora para mim e não foi possível dispensar o apoio e a orientação que recebi de pessoas bastante interessantes que conheci.

Agradeço primeiramente a minha orientadora, Dra. Cecilia Chaves Guedes e Silva, por ter me dado apoio e encorajamento ao longo de todo o período de realização deste trabalho. Sem suas orientações e constantes intervenções em minhas atividades laborais, essa pesquisa não seria definitivamente concluída com êxito.

Meus agradecimentos especiais vão para o suporte que recebi de minha família.

À minha amabilíssima esposa Claudia Cecília do Nascimento, expresso a esta incrível mulher, minha total gratidão pelo encorajamento recebido, que me fez acreditar no potencial que tornou possível todo o desenvolvimento e conclusão de mais esta etapa da vida.

Aos meus filhos Sergio F. do Nascimento Júnior e Douglas F. do Nascimento e minha filha Daniela F. do Nascimento, quero que saibam que são culpados por minha inspiração, pois foram através de algumas palavras ou por simples gestos que me fortaleceram. No livro da vida vocês foram o encorajamento necessário e suficiente que me fez superar barreiras.

Meu profundo apreço vai para cada membro da equipe de pesquisadores e técnicos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN.

Agradeço a Dra. Olga Z. Higa pela permissão de acesso ao laboratório de cultura celular e a Dra. Andrea C. D. Rodas pelo auxílio na realização da cultura celular e interpretação de resultados.

Agradeço ao Dr. Flávio M. S. Carvalho pela realização das DRX.

Agradeço ao Dr. Eguiberto Galego e Dra. Marilene Serna pelas análises de FRX.

Agradeço também, ao Me. Mariano Castagnet pelo acesso e auxílio na realização dos ensaios mecânicos.

O excelente trabalho e colaboração dos técnicos e pesquisadores do IPEN durante a coleta de dados, análises e interpretação de resultados, foi de uma contribuição inestimável para minha pesquisa. À FAPESP pelo apoio financeiro (Processo 2015/02265-7).

Creio que a conclusão deste trabalho teria sido mais difícil se não fosse pelo apoio proporcionado pelos outros colegas de estudos.

Um agradecimento especial para Rodrigo T. Bento, um exemplo de dedicação e foco no alcance de seus objetivos, que incentivou a manter-me empenhado, favorecendo minhas perspectivas a respeito das oportunidades.

Tive muita sorte também, em ter feito uma excelente parceria de estudos e de trabalho com o meu amigo Thiago S. Ferreira, bastante dedicado á sua família, ao trabalho e aos estudos, sempre pronto a oferecer ajuda a todos que a ele recorressem. Uma pessoa incrível que deixará saudades e que ficarei em débito.

É claro, um agradecimento mais que especial a aqueles que me foram muito prestativos e me deram a ajuda necessária na realização de atividades *in company*, meus amigos da Escola SENAI “Humberto Reis Costa”.

“O que torna o local de trabalho, um lugar prazeroso de se viver é a maneira de como as pessoas são tratadas e se relacionam, independente de suas obrigações e de seu nível de importância dentro da instituição.”

Sergio Nascimento

“Viver é como andar de bicicleta: É preciso estar em constante movimento para manter o equilíbrio.”

Albert Einstein

## RESUMO

Nascimento, Sergio F. do. **Cerâmicas de nitreto de silício contendo óxidos de silício, estrôncio e alumínio para substituições ósseas**. 2019. 100p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é uma cerâmica estrutural que possui excelentes propriedades como: resistência à flexão, à fratura, à fluência e ao desgaste. Estas propriedades são devidas ao processamento dos pós cerâmicos e aos aditivos utilizados para a sinterização em fase líquida. As propriedades mecânicas das cerâmicas de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) combinadas com sua capacidade de osteointegração aumentam seu potencial de aplicação como implantes estruturais, tendo em vista sua importância no processo de formação óssea. Neste trabalho, foram investigadas a densificação, a microestrutura, as propriedades mecânicas e comportamento biológico *in vitro* do nitreto de silício com adições de óxidos de silício, estrôncio e alumínio. As diferentes composições foram preparadas pelo método de sinterização convencional a 1815 °C por 1 hora sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . As análises de MEV mostraram que as microestruturas finais das amostras são formadas por grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  dispersos na fase amorfa secundária formada pelos aditivos utilizados para viabilização da sinterização por fase líquida. Os resultados mostraram que as amostras atingiram 97% da densidade teórica e transformação total de  $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , comprovando a eficiência dos aditivos de sinterização. Os resultados de dureza e tenacidade à fratura foram de aproximadamente 10 GPa e 7  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente. As amostras mostraram-se não-citotóxicas e induziram a formação de depósitos de apatita em suas superfícies após 8 dias de imersão em SBF. Os resultados de absorvância em meio de cultura celular comprovaram a capacidade de proliferação de células MG63 das cerâmicas de nitreto de silício. A análise de variância (ANOVA) mostrou que houve diferença na proliferação celular dentro e entre os grupos de amostras, nos períodos de cultura celular, e o teste de Tukey comprovou a diferença na proliferação celular entre os pares e os grupos de amostras. Os resultados comprovaram que a composição mais promissora foi aquela com maior teor de estrôncio, em virtude da maior densificação atingida combinada com os ótimos resultados de propriedades

mecânicas, maior capacidade de formação de apatita em testes de reatividade e proliferação celular.

Palavras-chave: nitreto de silício, sinterização, biocerâmicas, microestrutura, propriedades mecânicas.



## ABSTRACT

Nascimento, Sergio F. do. **Silicon nitride ceramics with silicon, strontium and aluminum oxides for bone replacements**. 2019. 100p. Dissertation (Master in Nuclear Technology) - Institute of Nuclear and Energy Research - IPEN-CNEN / SP. São Paulo.

Silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) is a structural ceramic with excellent mechanical properties such as high flexural and fracture resistances, high fluence and high wear resistance. These properties are owing to the processing techniques and the additives used to promote the liquid sintering. The mechanical properties of silicon nitride ceramics combined to the osseointegration ability increase their potential to applications as structural implants. In this study, the densification, microstructure, mechanical properties and *in vitro* biological behavior of silicon nitride with additions of silicon, strontium and aluminum oxides were investigated. Different compositions were prepared by means of the conventional sintering at 1815 °C for 1 hour under  $\text{N}_2$  atmosphere. SEM analyses showed that the final microstructures of the samples were formed by  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains dispersed in a secondary amorphous phase formed by the sintering aids. The results showed that the samples reached relative densities of 97% and total  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  transformation, proving the efficiency of the sintering aids. The values of hardness and fracture toughness were about 10 GPa e 7  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectively. All samples were non-cytotoxic and induced the formation of apatite in their surfaces after 8 days of immersion in SBF. The results proved the materials ability to proliferate MG63 cells whose differences were detected using Analysis of Variance (ANOVA) and Tukey's test. The results suggest the more promising sample was that with high amount of strontium due to their great mechanical properties, higher ability to promote apatite formation in reactivity and cell proliferation tests.

Keywords: silicon nitride, sintering, bioceramics, microstructure, mechanical properties.

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Propriedades do Nitreto de Silício em comparação com as cerâmicas de (ZrO <sub>2</sub> ) e alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	25
Tabela 2 - Estrutura cristalina e parâmetros de rede de modificações Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	27
Tabela 3 - Produção do pó de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	33
Tabela 4 - Propriedades típicas de pós de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> produzidos por várias técnicas de processamento .....	33
Tabela 5 - Características microestruturais da sinterização em fase líquida em função dos ângulos diédricos ( $\psi$ ) .....	47
Tabela 6 –Composições estudadas .....	57
Tabela 7 - Teor de elementos químicos nos pós de partida de estroncionita calcinado, em percentual de massa, pela Análise de Fluorescência de Raios X .....	67
Tabela 8 - Teor de impurezas presentes nos pós de partida em percentual de massa, pela Análise de Fluorescência de Raios X .....	68
Tabela 9 - Área de superfície específica dos pós de partida .....	69
Tabela 10 - Valores médios de densidade à verde ( $\rho_{\text{verde}}$ ) e Densidaderelativa (D.R.) .....	69
Tabela 11 - Valores médios de perda de massa e porosidade aparente, após sinterização .....	70
Tabela 12 - Densidade aparente e relativa das amostras sinterizadas .....	70
Tabela 13 - Resultados: dureza Vickers (Hv), tenacidade à fratura (K <sub>IC</sub> ) e resistência à compressão ( $\sigma_f$ ) das amostras sinterizadas com diferentes composições .....	74
Tabela 14 - ANOVA da absorbância das amostras após cultura celular entre grupos .....	80
Tabela 15 - Teste de Tukey entre os grupos, nas amostras após cultura celular por 7, 14 e 21 dias .....	81
Tabela 16a - ANOVA da absorbância das amostras após cultura celular por 7 dias .....	81
Tabela 16b - ANOVA da absorbância das amostras após cultura celular e por 14 dias .....	82

Tabela 16c - ANOVA da absorbância das amostras após cultura celular por 21 dias .....	82
Tabela 17a - Teste Tukey das amostras após cultura celular por 7 dias .....	83
Tabela 17b - Teste Tukey das amostras após cultura celular por 14 dias .....	84
Tabela 17c - Teste Tukey das amostras após cultura celular por 21 dias .....	85

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Imagem do tetraédrico ( $\text{SiN}_4$ ), uma unidade básica do $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	27
Figura 2 - Estrutura cristalina de $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ trigonal .....	28
Figura 3 - Estrutura cristalina de $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ hexagonal .....	29
Figura 4 -Estrutura cristalina de $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	30
Figura 5 - Tenacidade e resistência à fratura de cerâmicas à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	31
Figura 6a - Principais mecanismos de tenacidade que podem ocorrer em cerâmicas estruturais .....	32
Figura 6b - Micrografia Eletrônica de Varredura mostrando o mecanismo de tenacidade no $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	33
Figura 7 - Esquema de transformação de fases $\alpha \rightarrow \beta$ do nitreto de silício .....	38
Figura 8 - Esquema da pressão capilar .....	43
Figura 9 - Comportamento de molhamento entre um líquido e um sólido .....	44
Figura 10 - Ângulo de contato $\theta$ entre um líquido e um sólido .....	45
Figura 11 - Ângulo diedro de equilíbrio entre grão e a fase líquida .....	47
Figura 12 - Procedimento experimental .....	55
Figura 13 - Gráfico da distribuição F relativo aos graus de liberdade .....	64
Figura 14 - Difratoograma do pó de $\text{Si}_3\text{N}_4$ (UBE) e de seu respectivo padrão. Os picos correspondem à fase $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	65
Figura 15 - Difratoograma do pó de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (CT-3000) e de seu respectivo padrão. Os picos correspondem à fase $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	66
Figura 16 - Difratoograma do pó de $\text{SiO}_2$ (Sigma-Aldrich) e de respectivo padrão. Os picos correspondem à fase $\text{SiO}_2$ (Quartzo).....	66
Figura 17 - Difratoograma do pó de $\text{SrCO}_3$ (Sigma-Aldrich) e de seu respectivo padrão. Os picos correspondem à fase $\text{SrCO}_3$ (Estroncianita) .....	67
Figura 18 - Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas ( $\beta$ é $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ e $s$ é $\text{Si}_2\text{ON}_2$ ) .....	71

Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras polidas e atacadas por SF <sub>6</sub> .....	73
Figura 20 - Viabilidade celular das amostras sinterizadas após 24h de incubação .....	75
Figura 21 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras após testes 8 dias de imersão em SBF .....	76
Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras com células cultivadas a 7 dias .....	78
Figure 23 - Atividade das células MG63 medida por MTT, cultivadas por período de até 21dias (n = 2 e $\alpha = 0,05$ ) .....	79
Figura 24 - Microscopia óptica nas superfícies das amostras contendo células coradas com Alizarina Red S após cultura celular de 21 dias .....	86

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 OBJETIVO GERAL</b> .....	18
<b>2.1 Objetivo específico</b> .....	18
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
<b>3.1 Biomateriais</b> .....	19
<b>3.2 Biocerâmicas</b> .....	21
3.2.1 Cerâmicas bioativas .....	21
3.2.2 Cerâmicas reabsorvíveis .....	22
3.2.3 Cerâmicas bioinertes .....	23
<b>3.3 Nitreto e Silício (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b> .....	24
3.3.1 Estrutura cristalina do nitreto de silício .....	26
3.3.2 Rotas preparatórias para pós denitreto de silício .....	32
3.3.2.1 Nitretação direta .....	34
3.3.2.2 Nitretação carbotérmica .....	35
3.3.2.3 Decomposição de diimidaz .....	36
3.3.2.4 Decomposição em fase vapor .....	36
<b>3.3.3 Processamento cerâmico do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b> .....	37
3.3.3.1 Técnicas de processamento de cerâmicas .....	39
3.3.3.1.1 Sinterização reativa (RBSN) .....	39
3.3.3.1.2 Prensagem uniaxial a quente .....	40
3.3.3.1.3 Prensagem isostática a quente (HIPS) .....	41
3.3.3.1.4 Sinterização sob pressão a gás (GPS) .....	41
3.3.3.1.5 Sinterização sem aplicação de pressão (SSN) .....	42
3.3.3.2 Sinterização em fase líquida (LPS) do Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	43
3.3.3.2.1 Fatores que controlam a sinterização de fase líquida .....	44
<b>3.3.4 Aplicações do nitreto de silício(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b> .....	48
<b>3.4 Materiais Bioinorgânicos</b> .....	51
<b>3.4.1 Silício (Si)</b> .....	52
<b>3.4.2 Estrôncio (Sr)</b> .....	53
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	55
<b>4.1 Materiais</b> .....	56

4.1.1 Caracterização de pós de partida .....	56
<b>4.2 Métodos .....</b>	<b>56</b>
4.2.1 Moagem das amostras .....	56
4.2.2 Prensagem .....	57
4.2.3 Sinterização .....	58
4.2.4 Caracterização .....	58
4.2.4.1 Densidade e perda de massa .....	58
4.2.4.2 Densidade hidrostática .....	58
4.2.5 Caracterização microestrutural .....	59
4.2.6 Ensaio mecânico .....	60
4.2.7 Testes <i>in vitro</i> .....	61
4.2.7.1 Testes SBF .....	61
4.2.7.2 Testes de viabilidade celular .....	61
4.2.7.3 Testes de proliferação celular e mineralização .....	62
4.2.8 Análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey .....	63
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
<b>5.1 Caracterização dos pós de partida .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2 Densificação das amostras .....</b>	<b>69</b>
<b>5.3 Difração de raios X .....</b>	<b>71</b>
<b>5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....</b>	<b>72</b>
<b>5.5 Propriedades mecânicas .....</b>	<b>74</b>
<b>5.6 Resultados dos testes <i>in vitro</i> .....</b>	<b>75</b>
5.6.1 Viabilidade celular .....	75
5.6.2 Reatividade <i>in vitro</i> .....	75
5.6.3 Proliferação celular e mineralização .....	77
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>87</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os frequentes investimentos em estudos e pesquisas de novos compósitos cerâmicos e suas propriedades específicas voltadas para a medicina de reabilitação fazem com que, avanços importantes venham a ocorrer nessa área <sup>(1)</sup>. Proporcionalmente aos avanços tecnológicos na área médica de regeneração, há um aumento significativo na expectativa de vida do ser humano, isso se deve, também, ao progresso e às descobertas realizadas a respeito de materiais cerâmicos, que têm suas aplicações ampliadas na área de recuperação de pacientes e na redução de complicações médicas, melhorando significativamente a qualidade de vida do indivíduo <sup>(2,4)</sup>.

Embora alguns materiais cerâmicos ainda requeiram estudos mais apurados a respeito de sua interação com os tecidos vivos, muitos são comprovadamente capazes de reduzir o processo da rejeição imposta pelo organismo, contribuindo para um bom desempenho durante o uso e solucionando problemas de reparação ou substituição dos ossos <sup>(3-4)</sup>.

As comprovações da eficiência e dos vários benefícios das biocerâmicas podem estar relacionadas às suas excelentes propriedades mecânicas (dureza, resistência à abrasão, rigidez e baixa densidade) e comportamento biológico satisfatório <sup>(5)</sup>. No entanto, as biocerâmicas que apresentam propriedades mecânicas adequadas para suportar as solicitações mecânicas geradas sobre a maioria das próteses ortopédicas e dentais são as cerâmicas bioinertes, que tendem a desenvolver um tecido fibroso na interface com o tecido vizinho, podendo levar à falha do implante dependendo da reação com o tecido hospedeiro <sup>(6)</sup>. As falhas podem ser resultantes de processos inflamatórios ou a formação de tecido conjuntivo ao redor do implante, que causa falha de ancoragem <sup>(6)</sup>.

Por outro lado, as cerâmicas bioativas permitem a formação de ligações físico-químicas com o osso vivo decorrentes da formação de apatita sobre sua superfície, mas apresentam baixa resistência mecânica que as impede de desempenhar funções que exigem maiores solicitações mecânicas <sup>(7)</sup>. A estrutura das cerâmicas bioativas permite grande variação de composições, tornando possível a adição de diversos íons em determinadas concentrações, com propriedades terapêuticas e respostas biológicas específicas para cada aplicação, melhorando o desempenho do material bioativo <sup>(7)</sup>.



A incorporação de diferentes íons com propriedades terapêuticas na estrutura de biocerâmicas pode melhorar o desempenho desses materiais e fornecer funcionalidades específicas para as mais diversas aplicações na engenharia de tecidos, estimulando genes de células através de mecanismos de regeneração e reparo <sup>(7, 8)</sup>.

Estudos demonstraram (Brauer, 2015) que íons liberados no processo de dissolução do material cerâmico possuem ação terapêutica no hospedeiro, por exemplo, a prata é antibacteriana <sup>(9)</sup>, o estrôncio regula a reabsorção óssea <sup>(10)</sup>, o silício contribui na atividade de osteoblastos, o lítio auxilia a regeneração de cartilagens <sup>(11)</sup>, o cobre auxilia na vascularização de tecidos e, o cobalto influencia a formação de vasos sanguíneos, sendo importante na regeneração de tecidos. Porém, o desafio ainda é de se produzir um biomaterial ativo que possa ter um controle de dissolução e concentração iônica ideal, resultando em um ambiente favorável biologicamente, pois a quantidade utilizada de íons pode ser tóxica acima de determinadas concentrações <sup>(12)</sup>.

Nos últimos anos, um número crescente de novas composições de cerâmicas bioativas tem sido desenvolvidas <sup>(13)</sup>, várias delas com o foco na incorporação de íons modificadores com potencial efeito terapêutico. Outras biocerâmicas, como o fosfato de cálcio e hidroxiapatita, também tem sido sintetizadas incorporando-se agentes terapêuticos, apresentando resultados promissores <sup>(13,14)</sup>.

Brauer <sup>(8)</sup> avaliou, que os íons são os mais utilizados como agentes terapêuticos nas cerâmicas bioativas, podendo ser liberados no local de necessidade, por troca iônica com o fluido corporal, o que resulta em efeito terapêutico com mínimo efeito colateral. Também, podem ser liberados continuamente, mantendo o efeito terapêutico ao longo da degradação do biovidro. Essa taxa de degradação do material cerâmico para ajuste do efeito terapêutico é variável, e de acordo com a particularidade da composição <sup>(15)</sup>.

Nos últimos anos, um crescente número de novas composições de vidro bioativo têm sido desenvolvidos, várias delas com o foco na incorporação de íons modificadores com potencial efeito terapêutico <sup>(15,16)</sup>. Kramer <sup>(17)</sup> e Torres <sup>(18)</sup> apresentaram resultados promissores de biocerâmicas, como o fosfato de cálcio e hidroxiapatita, sintetizadas com incorporação de agentes terapêuticos. A estrutura da hidroxiapatita se presta a uma ampla variedade de substituições e dopagem de

íons terapêuticos <sup>(17)</sup>, permitindo a adaptação das propriedades do material em relação à ação terapêutica que se deseja aplicar ao hospedeiro. Fosfato tricálcico apresentou efeitos positivos na proliferação e diferenciação de pré-osteoblastos <sup>(18)</sup>, acelerando a mineralização óssea. No entanto, culturas de células osteoblásticas humanas demonstraram crescimento e proliferação celular dependente da concentração, indicando que a liberação de íons em um biomaterial deve ser cuidadosamente ajustada de acordo com os níveis de tolerância <sup>(18)</sup>.

Como o nitreto de silício tem se mostrado uma ótima solução em aplicações de substituições de articulações do quadril e do joelho, que requerem menores taxas de desgaste e coeficiente de atrito aceitável, entre outras propriedades mecânicas e excelente resposta biológica, esse trabalho visa investigar as cerâmicas de nitreto de silício para aplicações biomédicas, que combine, além das boas características de imagem <sup>(20,21)</sup>, as propriedades mecânicas típicas das cerâmicas bioinertes com as excelentes características de superfície das cerâmicas bioativas.

Características bioativas são buscadas pela utilização de aditivos de sinterização contendo íons terapêuticos, que conduzam a formação de uma fase secundária bioativa após a etapa de resfriamento do processo <sup>(19)</sup>. Também, devido a sua bioatividade, foi utilizada a alumina para estimular os processos físico-químicos e a interação da composição com o ambiente biológico simulado do hospedeiro, aumentando ainda mais o potencial de cerâmicas de nitreto de silício para tais aplicações <sup>(20,21)</sup>.

## **2 OBJETIVO GERAL**

O objetivo do presente trabalho é obter cerâmicas de nitreto de silício contendo óxidos de estrôncio, silício e alumínio como aditivos, para utilização em aplicações ósseas.

### **2.1 Objetivo específico**

- Viabilizar a sinterização via fase líquida e promover a sinterização dos materiais pelo método convencional, sem aplicação de pressão;
- Formar materiais com microestrutura contendo grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dispersos em fase secundária vítrea com boas características biológicas, capaz de estimular a mineralização e proliferação de osteoblastos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Biomateriais

A definição de biomaterial é utilizada para identificar substâncias naturais ou sintéticas, ou uma mistura delas, utilizadas para aplicações biomédicas, fazendo parte total ou parcial de implantes, próteses e dispositivos voltados à reabilitação médica, ortopédica, odontológica e em outras áreas da saúde <sup>(22)</sup>. O biomaterial deve ser capaz de interagir com o sistema biológico como, por exemplo: células, proteínas, órgãos e tecidos, no tratamento, expansão ou substituição de tecidos, órgãos ou funções do organismo <sup>(23,24)</sup>. As diferenças mais específicas do biomaterial são suas composições químicas, físicas, mecânicas e a biocompatibilidade, o que torna viável a sua utilização no corpo do hospedeiro <sup>(25)</sup>.

Atualmente na literatura podem ser encontradas várias definições para biomaterial, a mais aceita definiu como sendo: “qualquer substância ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” <sup>(26)</sup>.

Os biomateriais são obtidos de maneira natural ou sintética. Podem ser extraídos de seres vivos, desde bactérias (PHA - bioplásticos de polihidroxialcanoato produzidos de diferentes maneiras por cepas específicas de bactérias) a mamíferos, denominados de autógenos (do próprio paciente), alógenos (que teve origem em local diferente daquele onde se encontra atualmente, exemplo um doador) ou xenógenos (de um animal de outra espécie) <sup>(27)</sup>. Também, os principais biomateriais podem ser confeccionados a partir de metais ou ligas metálicas, polímeros, cerâmicos e compósitos, sendo os principais exemplos os carbonatos de cálcio, fosfatos de cálcio, ácidos polihidroxilados <sup>(27,28)</sup>.

Conceitualmente, os biomateriais se caracterizam em três diferentes gerações <sup>(29)</sup>. Os de *1ª geração* referem a materiais bioinertes, tendo objetivo de não provocar reação de rejeição pelo organismo. Os de *2ª geração* estão relacionados a materiais bioativos, já capazes de interagir com o tecido biológico, criando adesão; e os biodegradáveis, com habilidade de desaparecer após sua introdução no organismo hospedeiro. E os de *3ª geração* que envolvemos materiais

responsáveis pela estimulação de respostas celulares em níveis moleculares (biomimética e engenharia tecidual).

Historicamente, também é possível dividir os biomateriais em três fases <sup>(30)</sup>, sendo que a primeira fase está baseada na aplicação, onde utilizavam diversos tipos de biomateriais, principalmente para funções estéticas, entre eles ouro, aço e marfim. Estes materiais eram majoritariamente naturais como dentes de ouro e coroas dentárias de chumbo. Na segunda fase, foram utilizados metais e ligas de titânio para implantes dentais, o uso de cobalto-cromo molibdênio nos implantes ortopédicos e polietileno de alta densidade para a substituição de articulação, válvulas cardíacas e produção de marcapassos. Nesta fase, foram aprimorados e conectados os conhecimentos envolvendo medicina, engenharia e ciência dos materiais. E a terceira fase foi marcada por inúmeras pesquisas e pela busca de materiais de maior durabilidade em comparação aos existentes, além da adaptação por tempo prolongado dentro do organismo do hospedeiro.

Também há uma classificação de acordo com a resposta do organismo <sup>(31)</sup>. Nesse caso, os biomateriais são classificados como biotoleráveis, bioativos e bioabsorvíveis. O organismo responde aos materiais bioinertes (zircônia, alumina, titânio) e biotoleráveis (polimetilmetacrilato e ligas de cobalto-cromo) com a formação de uma cápsula fibrosa não aderente, cuja espessura depende de vários fatores relacionados ao ambiente biológico e às condições do implante. Os materiais bioabsorvíveis (tricálcio fosfato) são degradados pelo organismo gradualmente com o tempo e substituídos por novo tecido do hospedeiro. Quanto aos materiais bioativos (hidroxiapatita, vidro bioativo, vitrocerâmica), ocorre uma fixação biológica decorrente de uma ligação entre o implante e o tecido do hospedeiro <sup>(31)</sup>.

Assim, vários biomateriais têm sido desenvolvidos, podendo pertencer às classes dos metais (titânio e suas ligas, aço inoxidável, ligas de cobalto-cromo), cerâmicas (óxido de alumínio, fosfatos de cálcio, vitro-cerâmicas), polímeros (polimetilmetacrilato, poli ácido láctico, poliuretano, polietileno de ultra-alto peso molecular) e compósitos (revestimentos cerâmicos em implantes metálicos, polímeros reforçados com cerâmica) <sup>(32)</sup>. Considerando que os materiais estudados nesse trabalho são materiais cerâmicos, será dado ênfase às características, propriedades e aplicações dos biomateriais cerâmicos (biocerâmicas).

## 3.2 Biocerâmicas

Materiais cerâmicos são definidos como compostos inorgânicos que resultam de ligações iônicas e/ou covalentes entre um metal e um não metal. Na maioria das vezes são óxidos, nitretos, carbetos e boretos. Apresentam baixa condutividade térmica e elétrica, alto ponto de fusão e ebulição, alta dureza; e baixa reatividade química <sup>(24)</sup>.

Quando utilizados em aplicações biomédicas, são denominados de biocerâmicas, cujo principal emprego está na fabricação de implantes e próteses a serem utilizados em substituições ósseas, mas também vem sendo utilizadas como material para transporte de fármacos em terapias celulares <sup>(33)</sup>.

As biocerâmicas são classificadas como bioinertes, bioativos e reabsorvíveis, dependendo da resposta biológica <sup>(28,34)</sup>.

### 3.2.1 Cerâmicas bioativas

Cerâmicas bioativas são materiais que induzem uma resposta específica na interface cerâmica, que resulta na formação de uma ligação que participa do equilíbrio iônico devido à semelhança de sua composição química com a da fase mineral dos tecidos, como é o caso do fosfato de cálcio e dos biovidros, podendo se unir à estrutura óssea e levar a uma forte interação entre o osso e o implante <sup>(35)</sup>, isso porque apresentam superfície bastante reativa, com capacidade de liberar íons que causam alterações em contato com o fluido biológico do hospedeiro, induzindo a nucleação de hidroxiapatita carbonatada (Hap) <sup>(6)</sup>. A Hap formada superficialmente possui forte interação entre o osso e material implantado. Tais biocerâmicas têm uma característica comum entre os materiais implantados, que é a formação de hidroxiapatita carbonatada, equivalente a fase mineral do osso que executa a ligação interfacial <sup>(36)</sup>, capaz de estimular a adesão e proliferação celular acelerando a regeneração óssea.

Estudos revelam <sup>(35)</sup> que os materiais que mais se destacam por sua

característica de bioatividade são a hidroxiapatita, os biovidros e algumas vitrocerâmicas. O campo de estudos de cerâmicas bioativas é relativamente novo, apesar de algumas civilizações antigas como: romanos, chineses e astecas, terem utilizado estes materiais em próteses odontológicas a mais de 2000 anos, o aprimoramento das cerâmicas bioativas datam do último século e o uso de vidro bioativo como material de preenchimento ósseo tem sido usado com sucesso <sup>(35)</sup>. O conhecimento detalhado acerca das interações entre o material e células vivas está se tornando um meio para o desenvolvimento de novos materiais que podem carregar células vivas ou fatores de crescimento que permitam regeneração e não apenas o reparo de estruturas e tecidos danificados <sup>(35,36)</sup>. Embora as cerâmicas bioativas apresentem excelente grau de reatividade *in vivo*, suas propriedades mecânicas não são adequadas para fins de implantes estruturais <sup>(35-37)</sup>, pois são caracterizadas por apresentar baixa tenacidade à fratura e baixa resistência mecânica.

### 3.2.2 Cerâmicas reabsorvíveis

As cerâmicas reabsorvíveis têm comportamento análogo ao das cerâmicas bioativas, mas além de poderem restaurar o tecido vivo são também substituídas lentamente pelo tecido ósseo <sup>(23,37)</sup>. No entanto, ambas as cerâmicas (bioativas e reabsorvíveis) apresentam fragilidade devido à baixa resistência mecânica, o que as limitam a aplicações que não demandam esforços mecânicos. Também são bastante utilizadas para o transporte de fármacos como antibióticos, anticancerígenos e fatores de crescimento <sup>(38,39)</sup>. A modificação de suas propriedades mecânicas devido ao seu formato, tamanho e quantidade de poros, fazem com que as cerâmicas reabsorvíveis, contribuam para o processo biológico de regeneração, o que pode ser potencializado, no caso de os poros conterem aditivos que aceleram o processo de reparação celular <sup>(40)</sup>.

Os fosfatos de cálcio macroporosos, especialmente a hidroxiapatita (Hap) e o fosfato tricálcio (TCP) estão sendo utilizados com maior frequência como materiais para o desenvolvimento de implantes, reposição óssea e órgãos híbridos <sup>(40)</sup>. Estes

suportes cerâmicos, ou *scaffolds*, possuem a capacidade de estimular o crescimento celular, simulando a matriz extracelular na cultura de células para o desenvolvimento de tecidos maduros e órgãos híbridos <sup>(41,42)</sup>. É um substrato que irá permitir adesão, proliferação e diferenciação de células do estado primitivo ativando funções de ossos específicos <sup>(43)</sup>.

### 3.2.3 Cerâmicas bioinertes

As cerâmicas bioinertes possuem estabilidade química, ou seja, são cerâmicas que provocam mínima ou nenhuma reação adversa ao tecido, que se manifesta por uma fina formação de tecido fibroso que deve envolver o material cerâmico, caso este da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e da zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) de alta densidade e pureza. São utilizadas em aplicações que suportam carregamentos, como os implantes de quadril e de joelho, e quando comparadas aos materiais metálicos, são resistentes a corrosão e degradação química do meio fisiológico ao qual estão expostos, não alterando o comportamento biológico <sup>(1)</sup>.

As cerâmicas bioinertes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2$ , também possuem excelentes propriedades mecânicas como resistência ao desgaste, à corrosão e alta resistência à compressão, alta biocompatibilidade e não apresentam degradação biológica, sendo empregadas com bastante frequência em substituições ósseas e ortopédicas, parciais ou totais, em pacientes com atividade funcional comprometida.

O nitreto de silício vem se tornado um dos materiais cerâmicos bastante promissores para as aplicações como biomaterial, em virtude de seu ótimo comportamento biológico *in vitro* e *in vivo* <sup>(44,45)</sup> e ótimas propriedades mecânicas, conforme já mencionado no item 1 desse trabalho.



### 3.3 Nitreto e Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  vem sendo bastante estudado nos últimos 70 anos. Este material cerâmico possui aplicações promissoras devido as suas propriedades térmicas e mecânicas em altas temperaturas, desde 1955 <sup>(46)</sup>. Sinterização reativa era o único método para fabricar cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  naquela época, e os produtos não eram completamente densos. No entanto, para a utilização das ótimas propriedades inerentes do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , os pós devem ser totalmente densificados<sup>(47)</sup>.

Materiais de alta densidade foram obtidos pela primeira vez no início da década de 1960, por prensagem a quente, utilizando pequenas quantidades de aditivos de óxidos e nitretos <sup>(48)</sup>. Porém, não era possível a confecção de peças com formatos complexos, sendo que somente peças de formatos mais simples eram fabricadas por prensagem a quente. No início dos anos 70, as pesquisas se concentraram nas aplicações do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como material estrutural para turbinas a gás <sup>(49)</sup>. Como resultados, foram desenvolvidas técnicas de sinterização sem pressão <sup>(50)</sup> e sinterização por pressão de gás <sup>(51)</sup>. Isso possibilitou a fabricação de componentes com alta densidade e formatos complexos. Durante os últimos 45 anos, outras características do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram exploradas como: a produção de pós, a porosidade e densificação e filmes finos amorfos para aplicações em eletrônica. Descobriu-se que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui uma combinação única de propriedades, como alta resistência a temperatura ambiente e altas temperaturas, boa resistência ao choque térmico devido a um baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência à oxidação em comparação com outros materiais estruturais de alta temperatura, resistência ao desgaste e alta condutividade térmica. Além disso, a densidade de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é de apenas 40 % das superligas, fabricadas exclusivamente de ligas metálicas. Essa combinação de propriedades permite que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  substitua componentes metálicos, como por exemplo, na substituição de articulações de quadril, joelho e ombro, utilizados como materiais estruturais.

As principais propriedades do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são comparadas na Tabela 1, com as cerâmicas mais utilizadas.

Tabela 1: Propriedades do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em comparado com as cerâmicas de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Propriedade	ZrO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	5,5-6,1	3,18	3,98
Temperatura de fusão/ decomposição (°C)	2715	1900	2073
Dureza Vickers (GPa)	10-15	8-19	18-23
Coefficiente de expansão térmica (10 <sup>-6</sup> /K)	7,5-13,5	3,0-3,5	7,2-8,6
Condutividade térmica (W/m K)	1-3,3	15-70	5-30
Resistência transversal (MPa)	150-245	250-1200	276-1034
Tenacidade à fratura (MPa.m <sup>1/2</sup> )	2,8	2-7,5	2,7-4,2
Módulo de ruptura médio (MPa)	700	1000	500
Módulo de elasticidade (GPa)	140-200	300-330	380

Fonte: Adaptado da referência 52.

Durante as investigações <sup>(53)</sup> sobre a sinterização do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, verificou-se também que alguns óxidos podem ser dissolvidos nos grãos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> <sup>(53,54)</sup>. Assim, o material resultante não é mais nitreto de silício puro. As soluções sólidas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram referidas como Sialons. A fluência e a resistência à corrosão do Sialon de alta densidade foram consideradas mais altas do que as cerâmicas sinterizadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devido à redução ou eliminação da fase intergranular <sup>(55)</sup>.

As ligações Si-N predominantemente covalentes é a fonte das excelentes propriedades intrínsecas das cerâmicas de nitreto de silício. No entanto, devido ao alto grau dessas ligações, é muito difícil sinterizar esses materiais para a densidade total, conseqüentemente, diversas técnicas alternativas foram desenvolvidas para melhorar a densificação de cerâmicas à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> <sup>(56)</sup>.

O Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> totalmente denso pode ser produzido pela adição de aditivos de densificação que permitem a sinterização por fase líquida (LPS-Liquid Phase Sintering). Uma ampla gama de aditivos de sinterização para o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> já foi explorada <sup>(47,57)</sup>. Como a taxa de densificação está fortemente relacionada ao tipo e quantidade de aditivos de sinterização, assim como o desenvolvimento

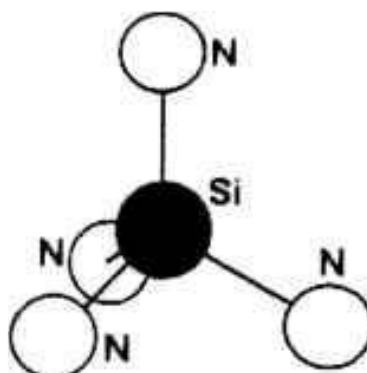
microestrutural e as propriedades térmicas e mecânicas dos corpos sinterizados, há um esforço considerável para encontrar e aperfeiçoar materiais de sinterização para as cerâmicas avançadas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Apesar de suas excelentes propriedades e grande potencial, a aplicação de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ainda é limitada. As principais razões para isso são o alto custo da matéria prima, ou seja, o processamento do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , custos envolvidos com os aditivos de sinterização e dos processos de fabricação <sup>(58)</sup>. Em geral, para se obter uma melhor tenacidade a fraturas, grãos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com alta razão de aspecto são usados em combinação com óxidos de terras raras, como por exemplo o óxido de rênio ( $\text{Re}_2\text{O}_3$ ) com Y, Yb, Lu <sup>(47)</sup>, que são materiais caros e que requerem altas temperaturas de sinterização. Portanto, há uma busca contínua de uma produção que utilize um processamento capaz de reduzir os custos do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e que possibilite a obtenção de menores temperaturas de sinterização <sup>(59,60)</sup>.

### 3.3.1 Estrutura cristalina de nitreto de silício

Existem três possíveis estruturas cristalográficas para  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , designadas como fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Embora as modificações  $\alpha$  e  $\beta$  possam ser produzidas sob pressão de nitrogênio normal e tenha grande importância na produção de cerâmicas avançadas. Zerr et al. (1999), sintetizou o terceiro polimorfo  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (estrutura espinélide cúbica, também denominada c- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), podendo ser formado apenas a pressões extremamente altas <sup>(61)</sup> e ainda não tendo o uso prático. Num quadro químico simples, a ligação química em  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é devida à sobreposição dos orbitais híbridos  $sp^3$  de átomos de silício com os orbitais híbridos  $sp^2$  dos átomos de nitrogênio. Cada átomo de nitrogênio tem um orbital  $p$  atômico remanescente que não é ligado e ocupado por um par de elétrons <sup>(62,63)</sup>.

A unidade básica do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é o tetraedro  $\text{SiN}_4$ . Um átomo de silício está no centro de um tetraedro, com quatro átomos de nitrogênio em cada vértice. Os tetraedros  $\text{SiN}_4$  são unidos de maneira que cada nitrogênio é comum a três tetraedros, como mostra a Figura 1. Assim, o nitrogênio tem três átomos de silício como vizinhos <sup>(64)</sup>. A diferença estrutural entre  $\alpha$  e  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ser explicada por diferentes arranjos de camadas de Si-N.

Figura 1: Imagem do tetraédrico (SiN<sub>4</sub>), uma unidade básica do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Fonte: Adaptado da referência 64.

Estes planos basais são responsáveis pela formação das estruturas de  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A estrutura  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é formada pelo empilhamento de camadas atômicas de Si-N, planos basais na ordem ABCDABCD ... e o  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é constituído por planos basais empilhados na sequência ABAB ... <sup>(65)</sup>. As temperaturas de transição das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estão entre 1400 °C e 1500 °C, dependendo da técnica utilizada para a obtenção do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

A relação das dimensões da célula unitária das estruturas de  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, representada pela letra *a*, pode ser observada na Tabela 2. A estrutura  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> exibe canais paralelos ao eixo *c*, que têm cerca de 0,15 nm de diâmetro, permitindo maiores coeficientes de difusão dos íons em comparação com a estrutura  $\alpha$  <sup>(66)</sup>. Esses canais são transformados em vazios com sete átomos de nitrogênio vizinhos mais próximos em  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os dados cristalográficos relevantes estão listados na Tabela 2.

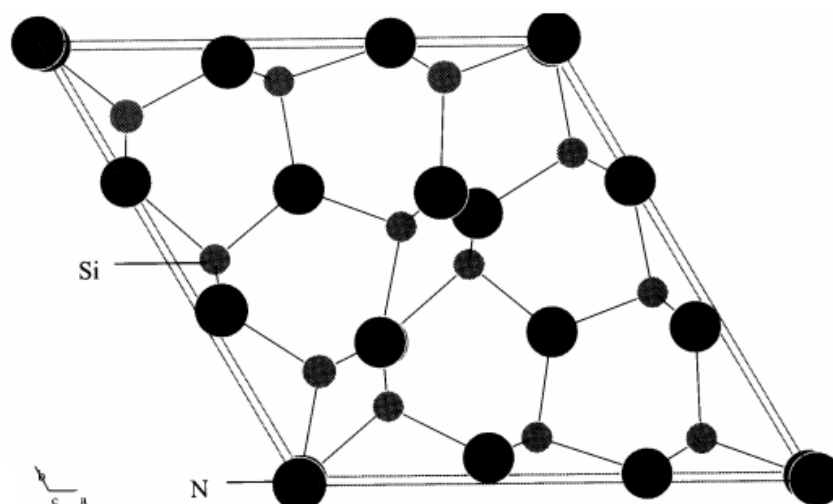
Tabela 2: Estrutura cristalina e parâmetros de rede de modificações Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

<b>Modificação</b>	<b><math>\alpha</math>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b><math>\beta</math>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b><math>\gamma</math>- Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>
Grupo espacial	P31 <sub>C</sub>	P6 <sub>3</sub> ou P6 <sub>3</sub> /m	Fd3m
Parâmetro de rede			
a = b (nm)	0.7818(3)	0.7595(1)	0.7738
c (nm)	0.5591(4)	0.29023(6)	

Fonte: Adaptado da referência 66.

Como pode ser observado pela Tabela 2, a estrutura  $\alpha$  pertence ao grupo espacial  $P31c$ , com 28 átomos por célula unitária, Figura 2. Seus parâmetros de rede são muito sensíveis ao conteúdo de oxigênio dissolvido na estrutura. Esta foi a razão pela qual se assumiu que o  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  é um oxinitreto com um teor de óxido de 0,9 -1,48 % em peso <sup>(67)</sup>.

Figura 2: Estrutura cristalina de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  trigonal.

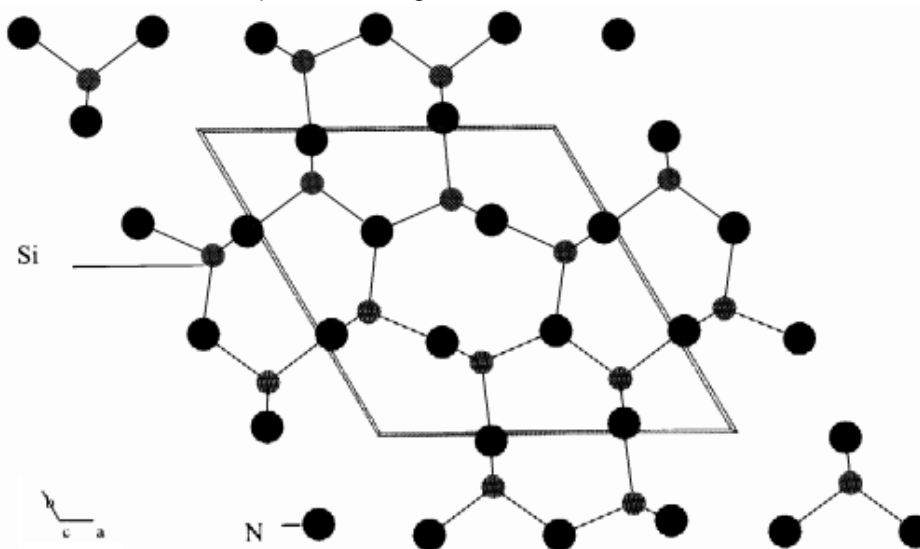


Fonte: Adaptado da referência 47.

Priest <sup>(68)</sup> menciona, que embora o oxigênio seja capaz de substituir o nitrogênio em alguns sítios, ele não é necessário para formar a estrutura  $\alpha$ . Um estudo da estrutura cristalina de um monocristal de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  produzido por um processo de deposição de vapor químico demonstrou claramente que os dados de comprimento de ligação e de ocupação dos sítios não indicam nenhum oxigênio na estrutura <sup>(69)</sup>.

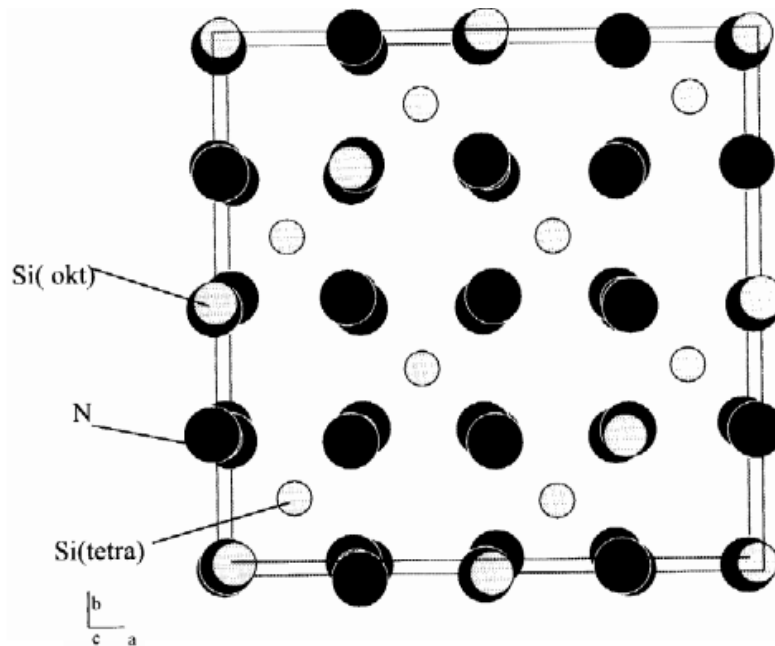
O arranjo atômico da forma  $\beta$  é derivado da estrutura do mineral fenaquita ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), com os átomos de oxigênio sendo substituídos por nitrogênio e os átomos de berílio por silício <sup>(70)</sup>. A célula unitária de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  consiste em unidades  $\text{Si}_6\text{N}_8$ , segundo a Figura 3. Na estrutura do grupo espacial  $P6_3/m$ , os átomos de silício e nitrogênio encontram-se em planos espelhados em  $z = 1/4$  e  $z = 3/4$ , normal ao eixo  $c$  <sup>(64,71)</sup>. No caso do grupo espacial acêntrico, os átomos de nitrogênio são ligeiramente deslocados dos planos espelhados <sup>(72)</sup>.

Figura 3: Estrutura cristalina de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hexagonal.



Fonte: Adaptado da referência 47.

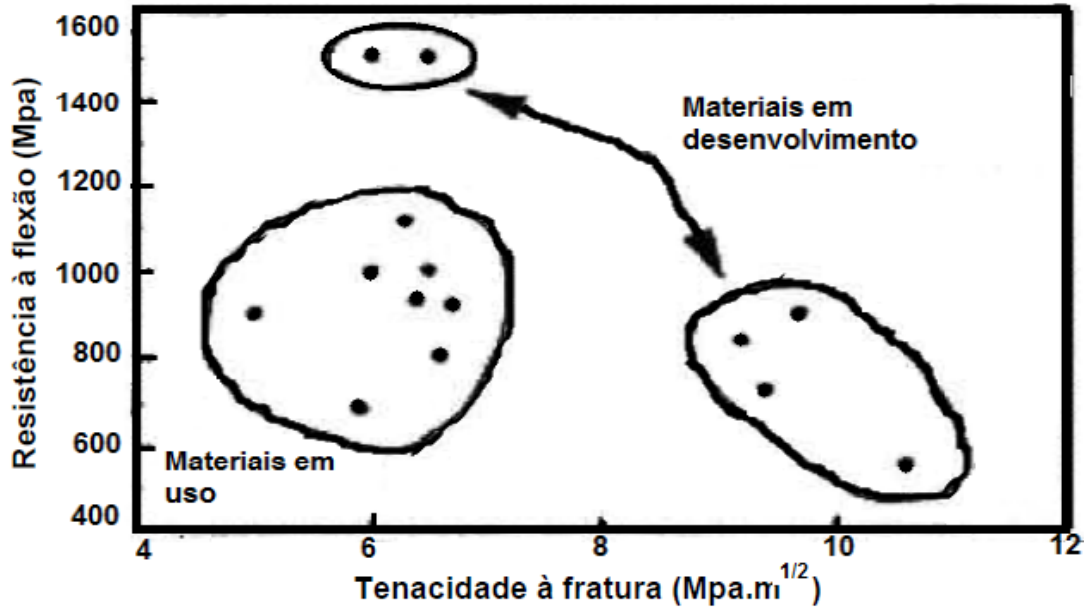
Durante o aquecimento acima de 1400 °C, a fase  $\alpha$  transforma-se irreversivelmente na fase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, que é a fase termodinamicamente mais estável em todas as temperaturas <sup>(73)</sup>. A transformação é um processo que envolve a quebra e a reconstrução de seis ligações Si-N em cada célula unitária. Este mecanismo de transformação pode prosseguir apenas na presença de fases líquidas, que diminuem a energia de ativação para transformação. O valor para a energia de ativação na presença da fase líquida é de cerca de 405 kJ/mol-1, que é próxima da energia de ligação Si-N (435 kJ/mol-1) <sup>(74)</sup>. A modificação  $\gamma$  tem uma estrutura cúbica <sup>(75)</sup>. Um átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de nitrogênio e dois átomos de silício têm coordenação octaédrica por seis átomos de nitrogênio, como mostra a Figura 4. Este arranjo atômico resulta em uma densidade de 3,75 g.cm<sup>3</sup>, maior que a de  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 3,19 g.cm<sup>3</sup>. Além disso, a modificação cúbica tem uma dureza de 35,5 GPa e uma fase de alta pressão do SiO<sub>2</sub> de 33 GPa, sendo significativamente, maior que a dureza do  $\alpha$  e  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Assim, a modificação  $\gamma$  é o terceiro material mais duro após diamante e nitreto de boro cúbico <sup>(74)</sup>.

Figura 4: Estrutura cristalina de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Fonte: Adaptado da referência 47.

As propriedades mecânicas e térmicas são igualmente importantes, principalmente no que se refere ao coeficiente de expansão térmica, que deve ser baixo para que se possa evitar trincas térmicas <sup>(76)</sup>. Portanto, é desejável que os materiais em desenvolvimento possuam propriedades aprimoradas de resistência a flexão e a fratura, pois, os muitos materiais utilizados no momento possuem baixos valores de tenacidade à fratura e valores de resistência à flexão intermediários. Segundo Tajima <sup>(76)</sup>, existe certa dificuldade em se obter equilíbrio entre as propriedades mecânicas de tenacidade à fratura e resistência a flexão, como mostra a Figura 5.

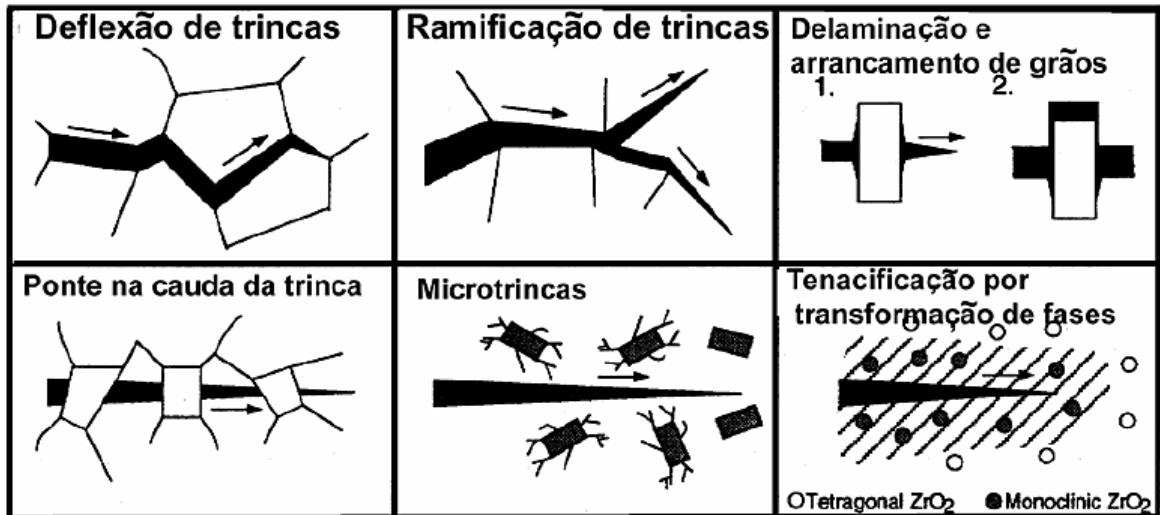
Figura 5: Tenacidade e resistência à fratura de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



Fonte: Adaptado da referência 76.

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Também possui, o fenômeno *in situ*, em que se dá o crescimento anisotrópico dos grãos durante a sinterização, tornando-os alongados e promovendo uma microestrutura reforçada <sup>(76)</sup>. Os grãos alongados reagem positivamente na resistência mecânica do material, aumentando a tenacidade, podendo atingir valores de tenacidade à fratura altos de aproximadamente  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , enquanto na maioria das cerâmicas esse valor não ultrapassa  $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  <sup>(77)</sup>. Este fenômeno é mostrado nas figuras 6a e 6b.

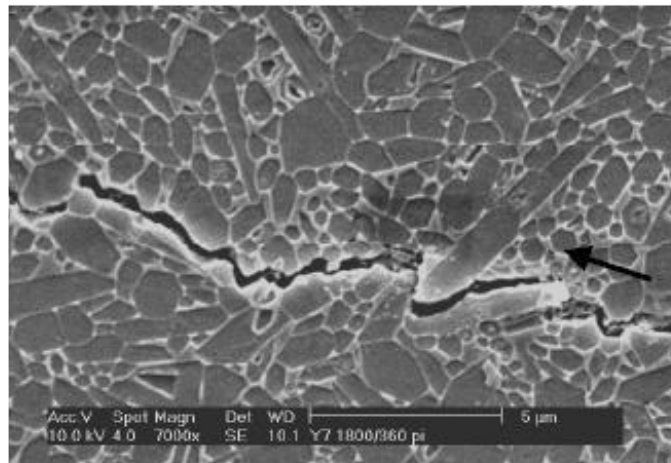
Figura 6a: Principais mecanismos de tenacidade que podem ocorrer em cerâmicas estruturais.



Fonte: Adaptado da referência 78.



Figura 6b: Micrografia Eletrônica de Varredura mostrando o mecanismo de tenacidade no  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



Fonte: Adaptado da referência 78.

Ainda na figura 6b, pode ser observado que os grãos alongados são cristais hexagonais  $\beta$ , que contribuem para o travamento e redução da energia da ponta da trinca, aumentando a tenacidade à fratura da cerâmica de nitreto de silício.

### 3.3.2 Rotas preparatórias para pós de nitreto de silício

Como a ocorrência de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como um mineral na natureza é muito rara <sup>(79)</sup>, todas as cerâmicas baseadas em nitreto de silício devem ser produzidas sinteticamente. De acordo com Ichikawa <sup>(80)</sup>, existem muitas rotas de produção diferentes para os pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sendo as rotas principais: nitretação direta, redução carbotérmica, precipitação de imidas e decomposição em fase vapor.

Essas rotas se baseiam em quatro processos químicos diferentes <sup>(81)</sup>, como mostra a Tabela 3. No entanto, das técnicas de síntese de silício, apenas a nitretação direta e precipitação de imidas, são processos comercialmente viáveis <sup>(82)</sup>.

Tabela 3: Produção do pó de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

<b>Método</b>	<b>Processo químico</b>
Nitretação direta	$3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
Redução carbotérmica	$3 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ C} + 2 \text{ N}_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ CO} \uparrow$
Precipitação de imidas	$3 \text{ SiCl}_4 + 6 \text{ NH}_3 \Rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4 \text{ NH}_4\text{Cl} \uparrow$ $3 \text{ Si}(\text{NH})_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ NH}_3 \uparrow$
Decomposição em fase vapor	$3 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ NH}_3 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{ HCl} \uparrow$

Fonte: Adaptado da referência 81.

Condições específicas podem ser ajustadas para proporcionar pós de diferente cristalinidade, relação  $\alpha / \beta$ , morfologia, tamanho de partícula, distribuição de tamanho de partícula e impurezas. Os dados e as propriedades de análise química típicos para pós comerciais de nitreto de silício sintetizados por diferentes técnicas, como mencionado acima, são dados na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades típicas de pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> produzidos por várias técnicas de processamento.

<b>Técnica</b>	<b>Nitretação direta</b>	<b>Decomposição em fase vapor</b>	<b>Redução carbotérmica</b>	<b>Precipitação de imidas</b>
Área superficial específica (g.cm <sup>-2</sup> )	8 - 25	3.7	4.8	10
Teor de oxigênio (wt %)	1.0 - 2.0	1.0	1.6	1.4
Teor de carbono (wt %)	0.1 - 0.4	-	0.9 - 1.1	0.1
Impurezas met. $\Sigma$ Fe, Al, Ca (wt %)	0.07 - 0.15	0.03	0.06	0.005
Cristalinidade (%)	100	60	100	100
$\alpha / (\alpha + \beta)$ (%)	95	95	95	85
Morfologia	equiaxial	equiaxial + dendrídico	equiaxial + dendrídico	Equiaxial

Fonte: Adaptado da referência 81.

### 3.3.2.1 Nitretação direta

A nitretação direta do Si metálico é realizada em atmosfera de  $N_2$ ,  $N_2/H_2$  ou  $NH_3$  com temperaturas acima de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , mas abaixo do ponto de fusão do silício, a temperatura de  $1410\text{ }^\circ\text{C}$ . A fase  $\alpha$  do nitreto de silício é o principal produto. Como a modificação  $\beta$  aparece apenas na presença de uma fase líquida, a formação de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  é favorecida pela presença de impurezas (ferro, cálcio, alumínio) concentradas superficialmente nas partículas dos pós do silício, podendo serem reduzidas após acidificação <sup>(83)</sup>. Esta reação é altamente exotérmica e é extremamente difícil controlar a temperatura usando silício bruto, devendo não ultrapassar a temperatura de  $1410\text{ }^\circ\text{C}$  para que não ocorra a transformação de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  em  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  <sup>(84)</sup>. O processo finalmente resulta em pedaços de  $Si_3N_4$  que são então esmagados e moídos controlando-se o tamanho das partículas para garantir as características morfológicas dos pós para sinterizações posteriores. A qualidade do produto final depende da pureza da matéria-prima, do processo de moagem após a nitretação e da purificação química adicional do pó <sup>(84)</sup>.

A preparação dos pós é bastante importante para os processos de sinterização, pois, além de se produzir uma cerâmica com uma microestrutura homogênea e densa, os mecanismos de modelamento (dispersão de partículas, empacotamento e reologia das misturas) devem ser favorecidos, assegurando uma densificação satisfatória durante a reatividade do pó, favorecendo a densificação de corpos cerâmicos em temperaturas mais baixas <sup>(85)</sup>.

As características exigidas do pó de partida são a forma, tamanho, distribuição de partículas, estado de aglomeração, área de superfície específica, densidade, composição química e pureza <sup>(85,86)</sup>. As características químicas referem-se ao grau de pureza dos pós, muito importante para garantir os resultados finais esperados. A pureza, além de depender da origem da matéria-prima, também depende dos meios de transformação, que durante os processos podem gerar impurezas. O controle das propriedades de superfície das partículas (dispersão, homogeneidade e o comportamento reológico) determina os mecanismos de adsorção e de dissolução <sup>(85,86)</sup>.

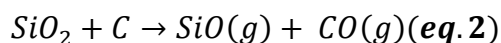
Nas últimas décadas houve um aumento na preocupação com as propriedades e a qualidade dos pós, resultando maior utilização das técnicas químicas para a síntese de pó e maiores cuidados na manipulação entre as fases

de processamento, com rígidos controles para minimização de efeitos deletérios devido a presença de impurezas e aglomerados <sup>(85)</sup>.

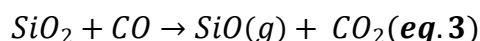
### 3.3.2.2 Nitretação carbotérmica

Este processo <sup>(82-84)</sup> envolve a nitretação de misturas de pós de precursor de carbono e sílica em uma atmosfera de N<sub>2</sub> que flui a temperaturas de aproximadamente 1450 °C. O nitreto de silício é obtido de acordo com as reações expressas nas Equações de 2 a 4.

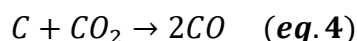
O primeiro passo envolve a geração do SiO (gás) pela redução de sílica por carbono:



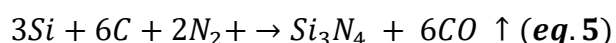
O CO produzido também é capaz de reduzir a sílica pela reação:



O carbono dentro do sistema reduz o CO<sub>2</sub>, desse modo, regenerando o CO:



Após as várias reações intermediárias é dada a reação global, de acordo com Equação 5:



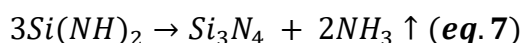
As características dos pós Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> resultantes da redução carbotérmica dependem de muitos fatores <sup>(84)</sup>, nomeadamente a relação C/SiO<sub>2</sub>, a temperatura da reação, o tamanho e formato das partículas e a área superficial específica de sílica e carbono e as impurezas presentes. A vantagem desta rota sobre a nitretação direta é devido à disponibilidade imediata dos reagentes C e SiO<sub>2</sub>, comparado ao pó de Si.

### 3.3.2.3 Decomposição de diimidas

O processo de fabricação da decomposição térmica de diimidas<sup>(87,88)</sup> compreende três etapas principais, sendo elas: síntese de imida, decomposição térmica de imida e cristalização. Na primeira etapa, tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) sofrem reação superficial de fase líquida ou vapor para sintetizar imida de silício ( $\text{Si}(\text{NH})_2$ ) e cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), como mostra a reação expressa na Equação 6:



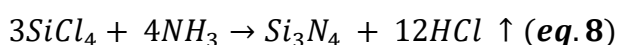
No passo seguinte o  $\text{Si}(\text{NH})_2$  é decomposto termicamente a uma temperatura de cerca de 1000 °C para se obter um pó de nitreto de silício amorfo, como mostra a reação expressa na Equação 7:



Durante a etapa final, o pó amorfo é cristalizado numa temperatura entre 1300 a 1500 °C para formar o pó de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ <sup>(89)</sup>. Este pó é caracterizado por partículas equiaxiais sub-microscópicas contendo grande quantidade de fase  $\alpha$ .

### 3.3.2.4 Decomposição em fase vapor

A síntese da fase vapor é um método<sup>(89)</sup> que ocorre entre diferentes espécies gasosas na faixa de temperatura de 800 °C a 1400 °C. De acordo com a reação expressa na Equação 8, os materiais de partida são o tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) que reagem para formar  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorfo. O produto final da reação ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{HCl}$ ) é removido por uma calcinação em atmosfera de  $\text{N}_2$ , a temperaturas que variam entre 500 °C a 1000°C de 4 a 10 horas.



A cristalização do pó amorfo é realizada a temperaturas de 1300 a 1500 °C. A desagregação é também um passo necessário a ser realizado. A síntese de pós

por lasers é uma técnica útil para fazer nanopartículas (10 - 100 nm) a partir de misturas gasosas ou voláteis e é baseada na absorção de energia de laser infravermelho <sup>(90)</sup>, por exemplo, 10,6 µm de comprimento de onda para laser de CO<sub>2</sub> que é convertido em modos vibracionais dos gases reagentes que produzem temperaturas altas (acima de 1000 °C) por um curto tempo de reação (0,1 s ou menos). Estas condições são necessárias para o início de uma reação química cujo resultado final é a formação do pó. Devido à natureza coerente da fonte de laser, uma zona de reação bem localizada pode ser definida <sup>(90)</sup>.

As partículas cultivadas têm uma morfologia esférica, tamanho pequeno, distribuição de tamanho estreita e sua estequiometria pode ser controlada precisamente ajustando os principais parâmetros do processo como intensidade do laser, pressão na célula de reação, taxas de fluxo do reagente, relação do gás de reação e temperatura da reação <sup>(91)</sup>. Todos estes pós são úteis em aplicações cerâmicas estruturais.

### 3.3.3 Processamento cerâmico do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Cerâmicas de alto desempenho possuem como base composições controladas de óxidos, nitretos, carbetos e boretos de alta pureza. Para que sejam atingidas as propriedades específicas requeridas dos componentes cerâmicos, normalmente são produzidos pelo método convencional da mistura de pós, prensagem e sinterização. Como o (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é uma cerâmica covalente e possui uma alta pressão de vapor a altas temperaturas, sua densificação se torna difícil por meio de mecanismos de difusão em estado sólido, tornando-a, na maioria das vezes, dependente de aditivos que promoverão a sua sinterização por fase líquida <sup>(57)</sup>. Estes aditivos de sinterização, que são normalmente óxidos metálicos <sup>(92)</sup>, reagem com a camada de sílica (SiO<sub>2</sub>) presente na superfície do pó de nitreto de silício e formam uma fase líquida, na temperatura de sinterização, permitindo que a fase α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se dissolva e reprecipite na fase β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, como mostrado na Figura 7, auxiliando a sinterização do material via fase líquida que, após o resfriamento, permanece nos contornos de grão como uma fase secundária cristalina e/ou amorfa, influenciando as propriedades finais do material <sup>(93-95)</sup>. Desta forma, dentre outros

fatores, o tipo e quantidade de aditivos determinam a temperatura inicial de densificação, a taxa de sinterização, a morfologia final dos grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e as características da fase nos contornos dos grãos <sup>(96)</sup>.

Figura 7: Esquema de transformação de fases  $\alpha \rightarrow \beta$  do nitreto de silício.



Fonte: Adaptado da referência 78.

Segundo Wotting <sup>(96)</sup>, os óxidos de terras raras são comumente utilizados para promover a sinterização via fase líquida do nitreto de silício por formarem fases de alta viscosidade nos contornos de grão, favorecerem o desenvolvimento de grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  finos com elevada razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro do grão), e por possibilitarem a formação de fases cristalinas durante o processo de resfriamento ou após tratamentos térmicos específicos. Pesquisadores <sup>(97)</sup> investigaram a influência de óxidos de terras raras ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) como auxiliares de sinterização, descobrindo que adições de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  promoveram a formação de grãos mais alongados de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , aumentando sua resistência à flexão entre 20 à 1000 °C. Foram estudados <sup>(98)</sup> o comportamento de densificação e as propriedades mecânicas e térmicas, das cerâmicas de dissilicato de nitreto de silício prensadas a quente com óxidos de Y, Yb, Ho, Er, Sm, Ce, Lu, La, Pr e Gd, observando a microestrutura e a composição de fases finais. Esses autores observaram o aumento da resistência à flexão à 1200 °C e a resistência à oxidação à 1400 °C com a diminuição do raio catiônico. Óxidos metálicos como  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são eficazes na dopagem do nitreto de silício <sup>(99)</sup>, pois estes óxidos de metal reagem

com  $\text{SiO}_2$  para formar uma fase líquida de silicato promovendo a densificação durante a sinterização <sup>(100-105)</sup>. Outros métodos utilizando óxidos de terras raras  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram propostos para melhorar as propriedades mecânicas e minimizar o volume da fase vítrea a temperatura elevada como, utilizar menor quantidade de aditivos e cristalizar a fase vítrea por tratamentos térmicos específicos <sup>(104)</sup>.

### 3.3.3.1 Técnicas de processamento de cerâmicas

O alto grau de ligação covalente torna muito difícil a densificação de cerâmicas por sinterização via aquecimento simples de pós compactados. A razão é que a difusão de Si (a  $1400\text{ °C}$   $D_{\text{Si}} \approx 0,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) e  $\text{N}_2$  (a  $1400\text{ °C}$   $D_{\text{N}} \approx 6,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) no volume ou nos contornos de grão do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é extremamente lento <sup>(56)</sup>. Como esta densificação por sinterização requer transporte de massa via difusão por volume ou por contornos de grão e, sendo a difusão um processo termicamente ativado, uma temperatura de sinterização mais alta resultaria em um material altamente denso <sup>(106)</sup>. Porém, a altas temperaturas, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  começa a se dissociar <sup>(107)</sup>. Portanto, os aditivos de sinterização são utilizados como uma possibilidade de promover a sinterização por fase líquida, aumentando a difusão por volume e contornos de grão. Consequentemente, outras técnicas de sinterização do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram desenvolvidas <sup>(107,108)</sup>:

- Sinterizaçãoreativa – RBSN (Reaction-bonding);
- Prensagem uniaxial a quente – HPSN (Hot-pressing);
- Prensagem isostática a quente – HIPSN (Hot-isostatic pressing);
- Sinterização sob pressão de gás – GPS (Gas-pressure sintering);
- Sinterização sem aplicação de pressão – SSN (Pressureless sintering).

#### 3.3.3.1.1 Sinterizaçãoreativa (RBSN)

A sinterização reativa é um método de produção de material poroso cerâmico, formado a partir de pó de silício (Si). Neste processo, o material moldado é aquecido em um ambiente contendo  $\text{N}_2$  a uma temperatura na faixa de  $1200$  à



1400 °C, onde o Si reage com N<sub>2</sub> para formar Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Uma característica atraente do método é que o produto Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem quase a mesma morfologia do Si<sup>(108)</sup>, o que reduz custos de fabricação. Este método foi desenvolvido para artigos refratários, depois passou também a ser utilizado na produção de componentes de motores de combustão interna, feitos inteiramente de cerâmica<sup>(56)</sup>.

Por este método, formas complexas podem ser produzidas usando vários métodos de conformação de cerâmica (colagem, moldagem por injeção, prensagem isostática) com baixos custos. No entanto, o processo leva a um material de densidade limitada (entre 70 % - 88 %), resultando em propriedades mecânicas pobres. O material resultante tem densidade relativamente baixa, porosidade (15 - 20%) e baixa resistência a flexão (200 – 300 MPa). Por causa da porosidade, a resistência mecânica do RBSN é considerada baixa. Além disso, a estrutura do poro leva a altas taxas de oxidação e à pequena resistência à erosão<sup>(83,109)</sup>. Assim, baixas densidades e estruturas porosas limitam as aplicações da técnica RBSN.

#### 3.3.3.1.2 Prensagem uniaxial a quente (HPSN)

O método de HPSN do pó puro de nitreto de silício a altas temperaturas não resulta em densidade total e leva à produção de materiais porosos com propriedades semelhantes às do RBSN<sup>(109)</sup>. Contudo, a primeira cerâmica densa de nitreto de silício surgiu com a prensagem a quente de pós de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contendo MgO como aditivo de sinterização<sup>(48)</sup>. A técnica de fabricação de cerâmicas por HPSN resulta em um material de alta resistência mecânica, que pode ser usado em temperaturas de até 1000 °C sem causar redução na resistência mecânica do material densificado. Devido ao alto custo e às dificuldades para a usinagem dos componentes densificados, a HPSN tem seu uso limitado à produção de peças de formato simples e em pequena quantidade.

### 3.3.3.1.3 Prensagem isostática a quente (HIPSN)

No método HIPSN, alta pressão de gás é utilizada para densificação de um pó compactado, ou também, é utilizado para reduzir a porosidade de corpos sinterizados anteriormente por outros métodos, como RBSN e SSN <sup>(107)</sup>. Como a alta pressão é aplicada de maneira uniforme, os resultados são propriedades totalmente isotrópicas no material.

Na sinterização com utilização de pressão, o pó contendo aditivos é encapsulado em um recipiente de metal e submetido a alta pressão (entre 150 a 200 Mpa) e a alta temperatura (acima de 1700 °C). A cerâmica sinterizada de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possui maior resistência mecânica, mas o custo de produção é muito elevado <sup>(110)</sup>. As propriedades mecânicas do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, particularmente a tenacidade à fratura, podem ser melhoradas por um processo no qual o material, já denso, é tratado termicamente em temperatura acima de 1700 °C para crescimento dos grãos no material em uma morfologia alongada, que resulta no aumento dos valores de tenacidade à fratura <sup>(111,112)</sup>. A alteração das propriedades mecânicas são possíveis porque os grãos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sinterizados consistem geralmente de fase β com uma morfologia hexagonal alongada. Assim, peças de cerâmica totalmente densas podem ser produzidas a partir de pós com menor atividade de sinterização e com quantidades menores de aditivos, em comparação com a HPSN <sup>(108)</sup>. A HIPSN conduz a materiais que combinam excelentes propriedades mecânicas e termomecânicas, no entanto, com as desvantagens do elevado custo de processamento, controle qualidade e cuidados com a segurança bastante rígidos <sup>(107,109)</sup>.

### 3.3.3.1.4 Sinterização sob pressão de gás (GPS)

O método mais comum de densificação de cerâmicas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com alta resistência é a sinterização sob pressão de gás (GPS). O método possibilita a sinterização de peças complexas de nitreto de silício a altas temperaturas, sem que ocorra sua decomposição térmica, com isto, é possível reduzir a quantidade de aditivos ou utilizar compostos mais refratários como aditivos para melhorar as propriedades mecânicas do material a altas temperaturas <sup>(57, 113)</sup>. Neste método

obtem-se cerâmicas com resultado superior a 99% de densificação relativa à densidade teórica, com pressão entre 1 a 10 MPa, em comparação com a HPSN que atingem pressões muito maiores entre 50 a 300 MPa <sup>(57)</sup>. A GPS tem sua aplicação na obtenção de peças de alta densidade, com material de partida sendo de peças obtidas por RBSN, contendo aditivos de sinterização. A grande vantagem da utilização do RBSN com relação ao uso de cerâmicas densificadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> está na baixa retração, que é de 5 a 10 %, quando comparada com a do método SSN que é de 15 a 20 % <sup>(57)</sup>.

### 3.3.3.1.5 Sinterização sem aplicação de pressão (SSN)

Sendo o método mais econômico de sinterização, o SSN, densifica pós compactados com aditivos a pressões abaixo de 0,1 MPa, com atmosfera de N<sub>2</sub> a uma temperatura que varia entre 1700 °C e 1800 °C. Os pós de partida (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mais aditivos) podem ser compactados em diversos formatos e por vários métodos de modelagem <sup>(114)</sup>.

No método de sinterização SSN, a composição deve conter os óxidos adequados para formação de fase líquida <sup>(108)</sup>, que passa pela sinterização após sua compactação a temperaturas que variam aproximadamente entre 1700 °C e 1800 °C, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. Nesse método, os aditivos mais utilizados são: MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre outros. Durante o processo de sinterização os aditivos reagem com o SiO<sub>2</sub> presente na superfície das partículas do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e promovem a densificação via fase líquida <sup>(113-115)</sup>, porém, para que o material atinja completa densificação no processo de sinterização via fase líquida, três princípios <sup>(116)</sup> devem ser atingidos: formação de uma quantidade correta de fase líquida; boa solubilidade do sólido na fase líquida e molhamento total do sólido pelo líquido. No resfriamento, a fase líquida se solidifica para formar uma fase vítrea amorfa (vítrea) nos contornos de grãos do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Assim, com a utilização de diferentes métodos de processamento para a potencialização de suas propriedades, o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode se tornar adequado para as mais variadas aplicações, como, nas indústrias automotivas, em turbinas à gás e até mesmo em veículos espaciais, cujas condições operacionais são muito severas,

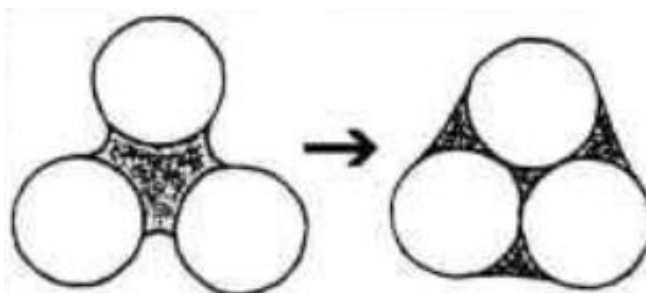
como alto vácuo (menor  $10^{-6}$  torr), temperaturas extremas (+230 a -150 °C), além de grandes diferenciais de temperatura ao longo de uma longa vida útil <sup>(110)</sup>.

### 3.3.3.2 Sinterização em fase líquida (LPS) do $\text{Si}_3\text{N}_4$

A sinterização em fase líquida (LPS) é o processo no qual uma parte do material que está sendo sinterizado se encontra no estado líquido. É uma técnica convencional, que tem sido usada para fabricar cerâmicas por muitos séculos <sup>(117)</sup>.

O método LPS é importante para o processamento de materiais com dificuldade de densificação em estado sólido, ou seja, cerâmicas que possuem alto grau de ligações covalentes <sup>(118)</sup>. Durante o aquecimento da composição, os aditivos reagem com uma parte do componente principal, formando um eutético, sendo a quantidade em volume de líquido produzido na temperatura de sinterização mantida na faixa de 5 % a 15 %, sem que o líquido altere o volume. Quando a fase líquida molha as partículas sólidas, os espaços entre elas tornam-se capilares, promovendo um rearranjo, como mostrado na Figura 8. O processo requer que as partículas sejam suficientemente pequenas para desenvolver pressão capilar necessária para rearranjá-las, a qual é inversamente proporcional ao diâmetro das mesmas <sup>(116)</sup>.

Figura 8 - Esquema da pressão capilar.

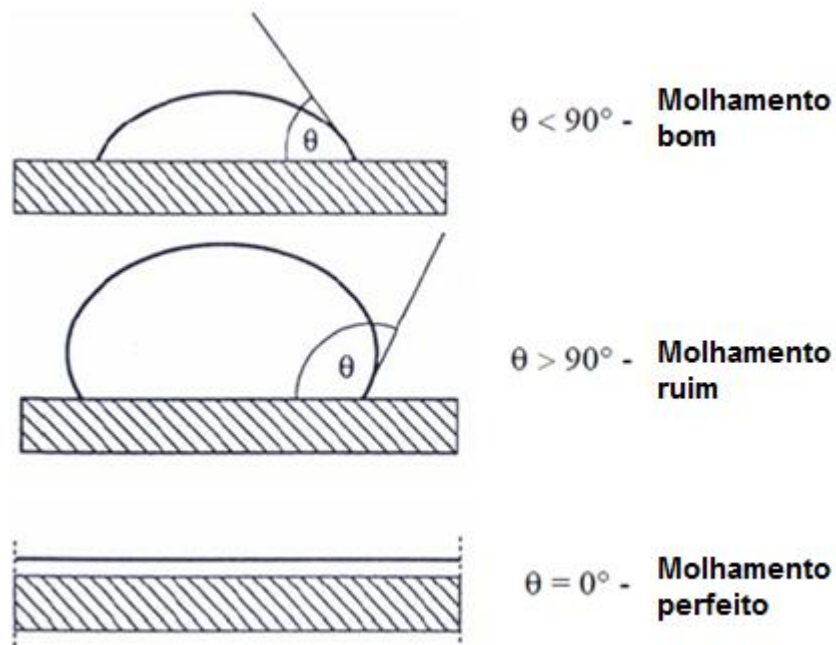


Fonte: Adaptado da referência 116.

### 3.3.3.2.1 Fatores que controlam a sinterização de fase líquida

Líquidos com baixa tensão de superfície facilmente molham os sólidos, dando origem a pequenos ângulos de contato, enquanto líquidos com alta tensão superficial apresentam um molhamento insuficiente, formando maiores ângulos de contato <sup>(118)</sup> como mostra a Figura 9. Uma gota sobre uma superfície sólida pode se comportar de três formas: a gota se contrai, tentando assumir o formato esférico; a gota se espalha até certo ponto, tomando a forma de uma calota; a gota se espalha continuamente sobre a superfície, formando uma película cada vez menos espessa. Assim, existem três interfaces, com suas respectivas tensões superficiais: a superfície sólido/gás ( $\gamma_s$ ), a superfície líquido/gás ( $\gamma_l$ ) e a interface sólido/líquido ( $\gamma_{sl}$ ). Se a gota se espalhar, as áreas da superfície líquido/gás e da interface sólido/líquido aumentam, enquanto a área da superfície sólido/gás diminui. O inverso ocorre se a gota contrair. As energias destas interfaces seguem o mesmo comportamento. O sistema caminhará para seu estado de menor energia. Assim, a soma da variação das energias interfaciais deve ser negativa.

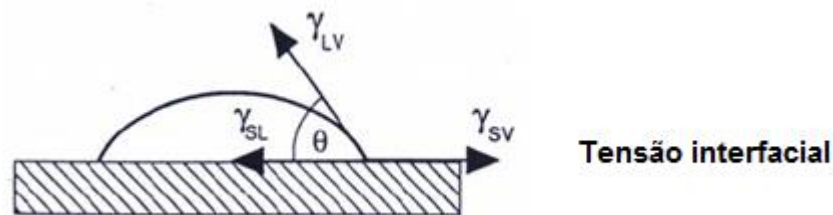
Figura 9: Comportamento de molhamento entre um líquido e um sólido.



Fonte: Adaptado da referência 116.

Em nível molecular, se a coesão entre as moléculas líquidas for menor que a adesão entre o líquido e o sólido, o líquido tenderá a molhar o sólido. O grau de molhamento é quantificado pelo ângulo de contato de equilíbrio que se forma entre o líquido e o sólido <sup>(119)</sup>, como definido na Figura 10. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, forma-se um ângulo de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor <sup>(120)</sup>.

Figura 10: Ângulo de contato  $\theta$  entre um líquido e um sólido.



Fonte: Adaptado da referência 120.

Segundo Young <sup>(120)</sup> as energias das interfaces se encontram em equilíbrio de acordo com a Equação 9.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta \quad (\text{eq. 9})$$

Onde,  $\gamma_{LV}$  representa energia de interface líquido-vapor;  $\gamma_{SV}$  representa energia de interface sólido-vapor;  $\gamma_{SL}$  representa energia de interface sólido-líquido e  $\theta$  representa o ângulo de contato superficial.

O trabalho nas interfaces pode ser expresso de acordo com DUPRÉ <sup>(103)</sup>, pela Equação 10.

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{eq. 10})$$

Onde,  $W_a$  representa o trabalho de adesão entre o sólido e o líquido.

Efetuada-se a combinação das Equações 9 e 10, obtém-se a equação de YOUNG-DUPRÉ <sup>(121)</sup>, de acordo com a Equação 11.

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos\theta + 1) \quad (\text{eq. 11})$$

Assim, valores mais altos de  $\gamma_{SV}$  e valores menores de  $\gamma_{SL}$  e / ou  $\gamma_{LV}$  promovem o molhamento. Uma condição necessária para a sinterização por fase líquida <sup>(120)</sup> é o ângulo de contato, que deve estar entre 0 e 90 °. Para ângulos de contato maiores que 90°, o líquido irá se espalhar nos poros e a sinterização pode ocorrer apenas pelo mecanismo de estado sólido. O ângulo de contato também tem um efeito importante na magnitude e natureza das forças capilares exercidas pelo líquido sobre os grãos sólidos <sup>(121)</sup>.

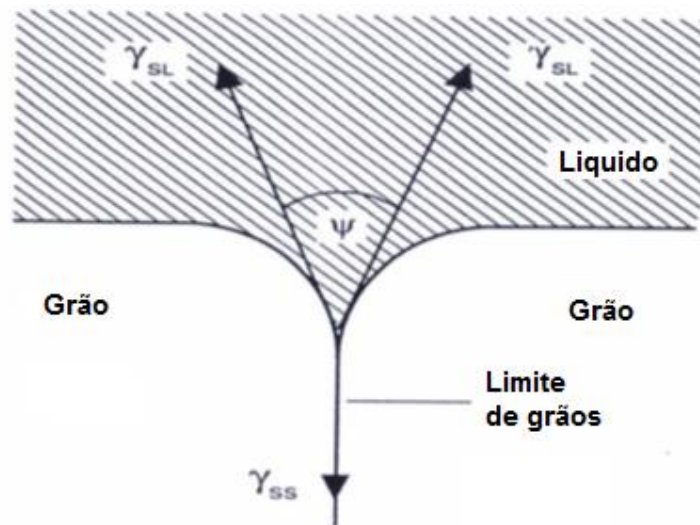
A outra condição necessária para o LPS é que o líquido se distribua para cobrir as superfícies dos sólidos particulados. Portanto, o ângulo diedro ( $\psi$ ) está relacionado com as energias interfaciais de acordo com a Equação 12.

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cdot \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad (\text{eq. 12})$$

Onde,  $\gamma_{SS}$  representa energia no contorno de grão;  $\gamma_{SL}$  representa energia de interface sólido-líquido e  $\psi$  representa o ângulo diedro.

A completa penetração e separação do contorno de grão pelo líquido depende do ângulo diedro ( $\psi$ ) que é definido como o ângulo entre as interfaces sólido-líquido, como mostra a Figura 11.

Figura 11: Ângulo diedro de equilíbrio entre grão e a fase líquida.



Fonte: Adaptado da referência 122.

A energia contorno de grão ( $\gamma_{SS}$ ) deve ser menor que o dobro da energia da superfície sólida-líquido ( $\gamma_{SL}$ )<sup>(122)</sup>. Assim, são desejados valores altos de  $\gamma_{SS}$  e valores baixos de  $\gamma_{SL}$ . As características microestruturais obtidas para vários valores do ângulo diedro estão listadas na Tabela 5. Para  $\psi = 0$ , o líquido penetra completamente nos contornos de grãos e não existe contato entre as partículas sólidas. À medida que o valor do ângulo diedro ( $\psi$ ) aumenta, a penetração da fase líquida entre os grãos diminui e o número de contatos sólidos-sólidos aumenta<sup>(122-124)</sup>.

Tabela 5 - Características microestruturais da sinterização em fase líquida em função dos ângulos diédricos ( $\psi$ ).

Ângulo diedro ( $\psi$ )	Microestrutura
0°	Grãos isolados separados por fase líquida
0-60°	Penetração parcial dos limites de grãos pelo líquido ao longo das bordas de três grãos
60-120°	Bolsões isolados de líquido em junções estendidas de quatro grãos
$\geq 120^\circ$	Fase líquida isolada em quatro junções de grãos

Fonte: Adaptado da referência 124.



A tensão superficial entre sólidos e líquidos gera forças capilares, que podem dar origem a forças atrativas muito fortes entre os grãos vizinhos <sup>(123)</sup>. A tensão de contato que é gerada entre os grãos, em combinação com o potencial de lubrificação do líquido, aumenta a dissolução de sólidos, levando a um rápido rearranjo e densificação das partículas <sup>(124)</sup>. Os principais parâmetros de processamento, como tamanho de partícula, densidade verde, temperaturas de sinterização, tempo e atmosfera, têm grande efeito sobre as características do material obtidas por sinterização em fase líquida <sup>(123,124)</sup>.

### **3.3.4 Aplicações do nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )**

As propriedades mecânicas da cerâmica de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram sendo melhoradas significativamente nas últimas décadas pelo aprimoramento de métodos de processamento e pelo uso de aditivos de sinterização <sup>(125)</sup>. Tais avanços foram resultantes da dificuldade de processamento das cerâmicas covalentes em geral que propiciou o desenvolvimento de diferentes processos, tais como prensagem a quente e prensagem isostática a quente.

O  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é um dos materiais cerâmicos estruturais mais promissores para as aplicações a altas temperaturas, pois apresenta uma excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas. No entanto, ainda é de fundamental importância o entendimento das relações entre as características e composição das matérias primas, processamento, sinterização, desenvolvimento microestrutural e microestrutura final de cerâmicas à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , para que se tenha um ajuste de propriedades adequado, de acordo com a sua aplicação <sup>(125)</sup>. Isso porque as propriedades mecânicas de cerâmicas à base de nitreto de silício são bastante dependentes de sua microestrutura. De acordo com o grau de porosidade, tamanho e forma dos grãos e fases secundárias presentes, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tem sua resistência mecânica e rigidez potencializadas <sup>(126)</sup>.

Estas cerâmicas amplificaram sua utilização em aplicações industriais com diferentes propriedades mecânicas, térmicas e físicas <sup>(127)</sup>, como por exemplo, em filtro de gás quente, isoladores de calor, suportes catalisadores, biorreatores,

implantes médicos, entre outras <sup>(128,129)</sup>, mas já usadas como espaçadores intervertebrais com bastante sucesso <sup>(130)</sup>.

Muitas pesquisas têm sido realizadas a fim de investigar a biocompatibilidade de cerâmicas de nitreto de silício e já comprovaram sua não citotoxicidade, reações adversas satisfatórias e boa fixação entre o implante e o osso <sup>(125,126)</sup>. Também foi constatada por meio de testes biológicos, melhor osteointegração do nitreto de silício em comparação com a alumina <sup>(131,132)</sup>. Estudos <sup>(129)</sup> relataram ótimos resultados na utilização de espaçadores intervertebrais de cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sinterizado em pacientes com degeneração espinhal. Outros experimentos relataram que parâmetros como morfologia, crescimento e proliferação celular resultantes de testes *in vitro* com nitreto de silício de superfície polida são bastante semelhantes àqueles devido à presença do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) <sup>(130)</sup>.

Os biomateriais cerâmicos possuem diversas características, entre elas e não menos importante, estão relacionadas ao seu tipo de ligação química, como alto ponto de fusão e ebulição; alta dureza e baixa reatividade química <sup>(23)</sup>.

Cerâmicas de óxido, como  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estabilizadas, foram utilizadas em aplicações ortopédicas devido à sua excelente biocompatibilidade, além de sua resistência ao desgaste. Relatos com ensaios de citotoxicidade, proliferação e adesão celular, mostram que as cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possuem biocompatibilidade favorável e similar aos biomateriais citados.

Em 2008, Guedes e Silva et. al <sup>(125)</sup> avaliaram o desempenho biológico do nitreto de silício *in vivo*, comprovando que o material pode ser utilizado como biomaterial. Os autores observaram reações adversas satisfatórias nas proximidades do implante, crescimento ósseo intenso sobre a superfície do nitreto de silício após oito semanas de implantação em tíbias de coelho e formação de pontes ósseas de boa qualidade a partir da tábua óssea em direção ao implante <sup>(125)</sup>.

Outras pesquisas avaliaram a biocompatibilidade de compósitos  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -biovidro *in vitro* em um fluido com concentração iônica similar ao plasma sanguíneo e constataram a ocorrência de uma camada de hidroxiapatita, indicando que o material é bioativo <sup>(126)</sup>. Testes em medula óssea também mostraram que o compósito permite a mineralização, contribuindo para a aceleração da osteointegração da matriz óssea <sup>(125,126)</sup>.

De acordo com Guedes e Silva <sup>(133)</sup>, as cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são fortes candidatas para aplicações como implantes, por apresentarem alta resistência ao

desgaste, ao choque térmico, à tensão mecânica e alta tenacidade à fratura. Segundo DOREMUS <sup>(134)</sup>, para que um implante seja eficiente ele deve apresentar ausência de toxicidade, não estimular reações biológicas adversas, não se dissolver ou oxidar dentro do organismo. Devido a estas propriedades os biomateriais cerâmicos são projetados para interação com os tecidos vivos que estimulam funções biológicas positivas, sendo biocompatíveis e evitando a rejeição pelo organismo <sup>(135)</sup>.

A avaliação da bioatividade utilizando fluido similar ao plasma sanguíneo mostrou que houve deposição e formação de hidroxiapatita na superfície das amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>(126)</sup>, indicando que a cerâmica é bioativa. Também, através de testes *in vitro* utilizando células MG-63 semelhante aos osteoblastos humanos <sup>(136)</sup>, foram constatadas a proliferação e diferenciação de células da medula óssea, comprovando a formação de matriz mineralizada que contribui para a osteointegração do material. CAPPI et al., realizaram investigações mecânicas e testes de cultura celular com células de fibroblasto de rato (L929) e células-tronco mesenquimais humanas em  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; excelente citocompatibilidade foi demonstrada pela coloração para ambos os tipos de células <sup>(137)</sup>. Além disso, as células-tronco mesenquimais humanas foram capazes de se diferenciar em relação aos osteoblastos em todos os materiais cerâmicos à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  testados. Guedes et al. <sup>(21)</sup> implantaram construções cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em tíbia de coelho por 8 semanas, e não encontraram reação adversa, com o crescimento ósseo ocorrendo dentro e ao redor dos implantes.

HOWLETT et al. <sup>(138)</sup> investigaram o efeito do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em células estromais (tecido conjuntivo não funcional de sustentação de um órgão) de coelho e sua diferenciação quando cultivadas *in vitro* e *in vivo*. *In vitro*, as células estromais da medula aderidas aos discos de cerâmica e as células estromais de medula fresca formaram tecido cartilaginoso, ósseo e fibroso. Inserido no osso vivo, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  promoveu a formação de um manguito (tendões internos do ombro) ósseo, que contribuiu para a estabilidade óssea, e o material permaneceu inalterado durante a vida do animal, com tecido morfológicamente normal encontrado ao lado do implante na autópsia <sup>(138)</sup>. Novamente, cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  não apresentaram citotoxicidade e suas propriedades físico-químicas demonstraram serem favoráveis. Os investigadores concluíram que a cerâmica  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é adequada para aplicações biomédicas.

Também, outros pesquisadores <sup>(139)</sup> investigaram a obtenção de compósitos de nitreto de silício com biovidro por meio de sinterização em atmosfera de nitrogênio a 980 °C por 1 hora. Embora os autores tenham observado que os materiais sinterizados atingiram propriedades mecânicas similares a do osso humano juntamente com uma bioatividade adequada, eles admitiram que tanto a densidade como as propriedades mecânicas poderiam ser melhoradas com a modificação dos parâmetros e/ou a técnica de sinterização utilizada.

Diante do exposto, a potencialidade de nitreto de silício em aplicações que envolvem cargas mecânicas é notável, despertando cada vez mais o interesse para a realização de estudos e pesquisas direcionadas a ampliar sua utilização em próteses ortopédicas e introduzir a aplicação como raízes dentais <sup>(125-127,140)</sup>.

### **3.4 Materiais Bioinorgânicos**

Determinados íons, como cobre, estrôncio, cálcio, magnésio, zinco, prata, cobalto, silício e boro, surgiram com potencial para melhorar a formação óssea devido a seus efeitos terapêuticos positivos na osteogênese e na angiogênese ou da capacidade anti-inflamatória e antibiótica <sup>(141-143)</sup>. Esses efeitos foram demonstrados para vários sistemas de silicatos incorporando B, Sr ou Cu. No contexto da engenharia do tecido ósseo, tais íons, também denominados de íons bioinorgânicos ou íons terapêuticos, apresentam ainda a vantagem de serem capazes de interagir com outros íons para alterar funções biológicas e a possibilidade de serem fabricadas segundo as condições de aplicação e características requeridas para a produção de suportes de biomateriais inorgânicos <sup>(143,144)</sup>.

A inclusão de íons metálicos em vidros de silicatos, por exemplo, tem demonstrado melhora significativa do desempenho biológico desses materiais. Biovidros de silicato dopado com  $Sr^{2+}$  tiveram elevada diferenciação dos osteoblastos, indicados através da regulação positiva de vários genes osteogênicos <sup>(144,145)</sup>.

Os íons terapêuticos presentes nos materiais estudados nesse trabalho (silício e estrôncio) serão discutidos a seguir.

### 3.4.1 Silício (Si)

A fase mineral do osso é composta por cristais de fosfato de cálcio e vários íons como fluoreto, carbonato, magnésio, sódio e silício. Pesquisadores já demonstraram o efeito positivo do silício na mineralização óssea <sup>(146,147)</sup>. Combinando o efeito do silício e as propriedades bioativas da hidroxiapatita (Hap), desenvolveu-se um novo biomaterial, a hidroxiapatita com silício (Si-Hap) <sup>(148,149)</sup>. Do ponto de vista químico e estrutural, a incorporação de silício na estrutura de Hap resultou numa alteração de densidade de carga superficial do material para valores mais positivos. Os osteoblastos humanos semeados no material Si-Hap proliferam e aumentam a bioatividade com maior taxa de dissolução, diminuindo o tempo necessário para a formação de uma camada de apatita, sendo considerado um fator importante para a osteointegração. E também, a proliferação e diferenciação de células ósseas (osteoblastos e osteoclastos humanos) induzidos pela presença de Si-Hap, pode levar a uma regeneração óssea mais rápida <sup>(146,147)</sup>.

Outros estudos <sup>(146-148,150)</sup> demonstraram que a deficiência de silício na dieta de ratos retardam o crescimento e o desenvolvimento da estrutura óssea. Segundo SCHWARZ, é possível que o silício desempenhe um papel importante nas situações em que um organismo tenta ligar estruturas devido à estabilidade da ligação Si-O-Si, ou seja, o crescimento e desenvolvimento ósseo, o processo de calcificação, a formação de tecido conjuntivo como componente estrutural no envelhecimento de tecidos conjuntivos, propondo uma correlação entre o efeito do silício sobre doenças ósseas, esclerodermia e aterosclerose <sup>(148)</sup>.

Estudos realizados <sup>(151)</sup> em pintinhos, demonstraram que a carência de silício afeta a taxa de mineralização óssea, comprovando que o silício desempenha um papel importante no crescimento e desenvolvimento ósseo, no metabolismo dos processos de calcificação, e na formação de tecido conjuntivo como componente estrutural no envelhecimento de certos tecidos conjuntivos <sup>(146)</sup>.

Outros estudos mostraram que células osteogênicas têm maiores quantidades de cálcio, fósforo, magnésio e silício, que é o íon mais abundante nessas células <sup>(152)</sup>. O aumento de cálcio é seguido pela diminuição do silício devido à maturidade do osso mineralizado, especialmente quando o cálcio atinge a concentração presente na apatita do osso. Assim, um dos fatores mais importantes

na calcificação são os teores de silício e cálcio que desempenham um papel importante no processo de mineralização.

### 3.4.2 Estrôncio (Sr)

A eficácia comprovada do estrôncio na bioatividade e biocompatibilidade de biomateriais torna seu uso de grande importância, já que ele está associado ao estímulo para remodelamento e mineralização óssea, levando-o a ser utilizado em terapias contra a degradação óssea e ao tratamento da osteoporose <sup>(153)</sup>.

Tendo sido testado em diferentes formas: carbonato, cloreto, lactato e ranelato <sup>(130)</sup>, o estrôncio está presente no plasma sanguíneo em uma concentração de 0,11 a 0,31  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , porém sua maior concentração está nos ossos <sup>(153)</sup>. No entanto, tem sido demonstrado que, em doses mais altas, o estrôncio pode ter efeitos deletérios sobre a mineralização óssea: a densidade mineral e a absorção de cálcio são reduzidas <sup>(154)</sup>. Na maioria dos casos, o valor é administrado por via oral em concentrações que variam entre 100 e 767 mg de Sr/kg/dia. Estudos anteriores <sup>(113,114)</sup> demonstraram que, em uma dose baixa, o estrôncio dificulta a atividade dos osteoclastos e favorece a proliferação de células osteoblásticas <sup>(155)</sup>, ou seja, age sinergicamente contra a reabsorção óssea e, por outro lado, age aumentando o número de locais de formação óssea.

Outro estudo com nanotubos de  $\text{SrTiO}_3$  depositados na superfície de implantes de titânio por tratamento hidrotérmico relatou que a presença de estrôncio melhora significativamente a osteointegração do material, além de aumentar o torque para remoção do implante <sup>(156)</sup>. Isto foi atribuído ao aumento da diferenciação osteoblástica e nova aposição óssea no osso cortical e esponjoso <sup>(156)</sup>.

Também, outros pesquisadores relataram a inibição microbiana inicial e prolongada de revestimentos de apatita dopados com estrôncio <sup>(157)</sup>. Devido ao seu maior peso atômico comparado ao cálcio e fosfato, o estrôncio também foi recentemente proposto e estudado <sup>(157)</sup> como um agente de contraste interessante para aumentar a radio-opacidade das cerâmicas de fosfato de cálcio.

MARIE <sup>(158)</sup> relatou estudos *in vivo* da utilização de estrôncio na dopagem óssea, mostrando a ocorrência de efeitos que dependem da dose utilizada. Na

utilização de baixa dosagem ( $\leq 4$  mmol sr/kg/dia), ocorre a redução da reabsorção e aumento da formação óssea, o que resulta no aumento da massa óssea em ratos <sup>(159)</sup>. Também, testes de avaliação celular utilizando método MTT em amostras de hidroxiapatita dopada com estrôncio (Sr-Hap) demonstraram que Sr-Hap com teores em % molar de  $\text{Sr}^{2+}$  de 1 a 5 % não induziram efeitos citotóxicos, apresentando excelente biocompatibilidade <sup>(160)</sup>.

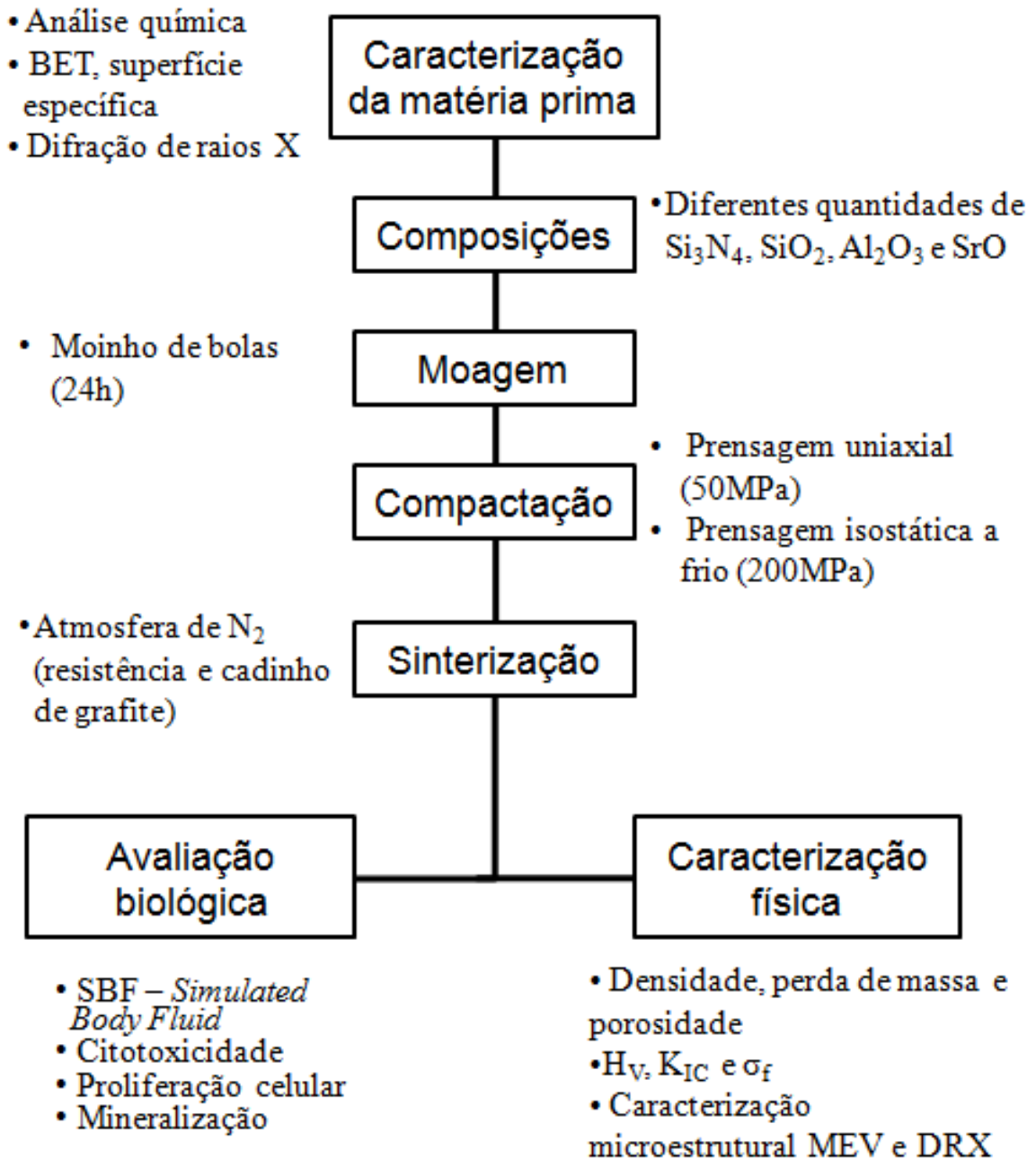
Outros trabalhos <sup>(161)</sup>, confirmaram que o uso de ranelato de estrôncio no tratamento de ratos, aumentou a densidade mineral e dimensões ósseas. Outros resultados *in vitro* em amostras de Hap com incorporação de  $\text{Sr}^{2+}$  confirmaram o aumento na proliferação e diferenciação de células de osteoblásticas, o que melhora a funcionabilidade de cerâmicas de Hap em % molares entre 2 e 8 % de  $\text{Sr}^{2+}$  <sup>(162)</sup>. Tratamento a base de  $\text{Sr}^{2+}$  com duração entre 9 e 26 semanas, estimula a formação óssea e reduz a reabsorção óssea em ratos e humanos, aumentando de volume ósseo, sem alterar a mineralização <sup>(163)</sup>.

As investigações a respeito do estrôncio continuam, pois não se definiram as quantidades máximas limites para a utilização que favoreça a mineralização óssea sem causar efeitos deletérios. Assim, embora o estrôncio (Sr) possa ter alguns benefícios, todos os outros aspectos precisam de uma investigação cuidadosa.

Nesse trabalho, cerâmicas de nitreto de silício são obtidas em diferentes composições contendo  $\text{SiO}_2$ , SrO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Espera-se que a adição desses óxidos forme uma fase líquida durante o processo de sinterização, promovendo a densificação do material e o desenvolvimento de uma microestrutura formada por grãos de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  envolvidos por uma fase secundária rica em sílica e óxido de estrôncio. As composições a serem estudadas devem contribuir para bioatividade e habilidade do material final em se ligar com o osso, além de liberar estrôncio no corpo do paciente, promovendo a proliferação de osteoblastos e aumentando o potencial da cerâmica para aplicações biomédicas <sup>(104,164-168)</sup>. Dessa forma, cerâmicas densas de nitreto de silício são obtidas visando sua utilização como componentes e dispositivos protéticos que requeiram boa interação com o tecido ósseo e elevadas propriedades mecânicas para serem aplicados na cirurgia maxilofacial, sistemas de miniosteofixação, espaçadores na fusão intervertebral e raízes dentais.

#### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Figura 12: Procedimento experimental.



Fonte: Do próprio autor.



## 4.1 Materiais

Os materiais de partida utilizados nesse trabalho foram:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (UBE, SN-E10) contendo mais de 95 % de  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  e menos de 2 % de oxigênio;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,9 % de pureza, CT 3000SG da Almatris);  $\text{SiO}_2$  (quartzo, 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich) e  $\text{SrCO}_3$  (98 %, Sigma-Aldrich).

### 4.1.1 Caracterização de pós de partida

As matérias primas foram analisadas quanto ao teor de impurezas, utilizando a técnica de fluorescência de raios X (SHIMADZU EDX-720) e verificação das fases cristalinas através das análises dos pós por difração de raio X (difratômetro BRUKER D-5000, R:  $\text{CuK}\text{-}\alpha$ ). Também foi analisada a área de superfície específica pela técnica de adsorção gasosa (Micromeritics ASAP 2010).

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Moagem das amostras

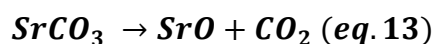
As composições das misturas de pó foram preparadas de acordo com a Tabela 6. Para a obtenção das composições, as misturas de pós foram moídas em moinho de bolas, utilizando esferas de alumina ( $\text{Ø}$  7mm) e álcool isopropílico como meio líquido, por um período de 24h. Em seguida, cada suspensão foi seca em rotoevaporador (90 °C) e estufa à temperatura de 100 °C por 1h, passando por um almofariz de ágata para desaglomeração das misturas.

Tabela 6 – Composições estudadas

<b>Composição</b>	<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>SrO</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Se6</b>	90	6	4	0
<b>Se6A</b>	90	6	3,86	0,15
<b>Se10</b>	80	10	10	0
<b>Se10A</b>	80	10	9,625	0,375
<b>Se12</b>	80	12	8	0
<b>Se12A</b>	80	12	7,7	0,3

Fonte: Do próprio autor.

Para a obtenção de óxido de estrôncio (SrO), partiu-se do carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>), calculando o peso desejado de acordo a Equação 13.



Para o cálculo da densidade teórica de cada composição utilizou-se a regra das misturas de acordo com a Equação 14.

$$\rho_T = \sum x_i \cdot \rho_i \text{ (eq. 14)}$$

Onde  $\rho_T$  é a densidade teórica do compósito,  $x_i$  é a fração volumétrica de cada fase presente e  $\rho_i$  é a densidade tabelada de cada fase presente. Foram utilizados os valores de densidade de cada material:  $\rho_{Si_3N_4} = 3,192 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{SrO} = 4,7 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{Al_2O_3} = 3,95 \text{ g/cm}^3$  e  $\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ .

#### 4.2.2 Prensagem

As amostras foram prensadas uniaxialmente (50 MPa) em matriz cilíndrica, formando pastilhas com 12mm de diâmetro e 4,60 mm de espessura aproximadamente, sendo encapsuladas para posterior prensagem isostática a frio (200 MPa).

### 4.2.3 Sinterização

Após a compactação, as pastilhas foram sinterizadas em forno de resistência de grafite (Thermal Technology), utilizando atmosfera controlada de nitrogênio, envolvidas por uma camada de pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dentro de cadinho de grafite, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{minuto}$  até  $1815\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora.

### 4.2.4 Caracterização

#### 4.2.4.1 Densidade e Perda de Massa

Após as sinterizações das amostras, foi determinada a densidade de cada corpo de prova, com a medição da massa e dimensões geométricas. Correlacionando-se as massas medidas antes e após a sinterização, determinou-se o percentual de perda de massa de acordo com a Equação 15.

$$P_M = \frac{\Delta N}{N_0} \cdot 100 \quad \rightarrow \quad P_M = \left( \frac{N_f - N_0}{N_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{eq. 15})$$

Onde,  $P_M$  representa a perda de massa;  $\Delta N$  representa a variação da massa;  $N_f$  representa a massa final após a sinterização e  $N_0$  representa a massa inicial anterior a sinterização.

#### 4.2.4.2 Densidade hidrostática

As amostras sinterizadas e retificadas foram caracterizadas quando à densidade e porosidade aparentes pelo método de Arquimedes, segundo as Equações 16 e 17, utilizando-se água destilada à temperatura ambiente como líquido de imersão.

$$d_c = \left( \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \right) \cdot d_L \text{ (eq. 16)}$$

Onde,  $d_c$  representa a densidade da composição;  $m_{seca}$  representa a massa seca;  $m_{úmida}$  representa a massa saturada;  $m_{imersa}$  representa a massa imersa e  $d_L$  a densidade do líquido.

Os procedimentos para a medição das densidades também permitiram a obtenção de dados de porosidade aparente.

$$Porosidade_{Aparente} = \left[ \frac{m_{úmida} - m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \right] \cdot 100 \text{ (eq. 17)}$$

#### 4.2.5 Caracterização microestrutural

Para a identificação das fases cristalinas presentes, as amostras cerâmicas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) (difratômetro - BRUKER D-5000, CuK- $\alpha$ ).

Para análise microscópica, as amostras foram embutidas em baquelite, lixadas utilizando lixas que variaram a granulometria entre 400 e 1200 grãos/pol<sup>2</sup>, sendo polidas com pasta diamantada até granulometria de 1  $\mu$ m. O polimento das amostras foi realizado em politriz automática. Durante esta etapa, as amostras foram constantemente observadas em microscópio óptico, para o acompanhamento do processo de polimento.

As amostras polidas foram submetidas a ataque por plasma, com mistura gasosa contendo hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>), e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio, PHILIPS XL-30), para verificação da forma e tamanho de grãos, porosidade e distribuição de fases.

#### 4.2.6 Ensaio mecânicos

Ensaio de dureza Vickers ( $Hv$ ) foram realizados nas amostras embutidas e polidas, por meio do equipamento (BUEHLER VMT-7) com penetrador piramidal, utilizando carga de 100 N e tempo de indentação de 10 segundos, de acordo com a Equação 18, onde  $P$  representa a carga aplicada (Newton), e  $a$  representa o comprimento médio da diagonal impressa (metros).

$$Hv = \frac{1,8544 \times P}{a^2} \quad (eq. 18)$$

A partir do mesmo ensaio, determinou-se a tenacidade à fratura das amostras, expressa pelo fator  $K_{Ic}$  (intensidade de tensão crítica), calculado de acordo com a Equação 19, foi obtida pelo valor médio das cinco indentações realizadas em cada amostra, utilizando a equação proposta por Anstis et. al <sup>(169,170)</sup>.

$$K_{Ic} = 0,016 \cdot \left( \frac{E}{Hv} \right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}} \quad (eq. 19)$$

Onde,  $K_{Ic}$  representa a tenacidade à fratura em  $MPa \cdot m^{1/2}$ ,  $E$  representa o módulo de elasticidade em GPa,  $Hv$  representa a dureza Vickers em GPa,  $c$  representa o tamanho da trinca em metros e  $P$  representa a carga aplicada ao corpo de prova em Newton. Foi utilizado para o cálculo de tenacidade a fratura, o módulo de elasticidade ( $E$ ) encontrado na literatura de 300 GPa para o  $Si_3N_4$ .

Ensaio de compressão foram realizados em 10 amostras de cada composição com o diâmetro de 5,6 mm e espessura de 3,0 mm. Foi utilizado o equipamento de ensaio universal (INSTRON 4400).

Os corpos de prova foram colocados sobre a mesa do equipamento de ensaio entre dois blocos de aço rápido (material temperado), aplicando-se uma força de compressão máxima de 10 Ton. e velocidade de 4,0 mm/minuto. Foi verificada a tensão máxima de ruptura suportada em relação as áreas transversais das amostras sinterizadas, de acordo com a Equação 20.

$$\sigma_{comp} = \frac{P}{S} \quad (eq. 20)$$

Onde,  $\sigma_{comp}$  representa a tensão de resistência à compressão ( $g/cm^2$ );  $P$  representa a carga aplicada ( $g$ ) e  $S$  representa a área da superfície transversal ( $cm^2$ ).

#### 4.2.7 Testes *in vitro*

##### 4.2.7.1 Testes SBF

Testes com SBF (Simulated Body Fluid) foram realizados, de acordo com o método descrito por KOKUBO <sup>(93)</sup>, para a avaliação da reatividade *in vitro* dos materiais. Todas as amostras passaram por lavagem prévia utilizando-se acetona e secas em estufa à temperatura a 50 °C por 24h. Amostras em duplicatas, foram imersas em SBF por 8 dias, sendo que, a solução SBF foi trocada a cada três dias, controlando e monitorando a temperatura em 37 °C e controle inicial do pH de 7,25. Durante o decorrer do teste, os frascos foram mantidos em banho maria dentro de estufa, garantindo a temperatura da solução de 37 °C. De acordo com os procedimentos descritos pela norma ISO 23317 <sup>(171)</sup>, a temperatura do teste deve ser de  $36,5 \pm 1,5$  °C com pH inicial de  $7,3 \pm 0,05$ . Também, de acordo com a norma, utilizou-se a razão de área geométrica das cerâmicas com relação ao volume de solução (25mL) de acordo com a Equação 21.

$$S_a/V_s = 0.1cm^{-1}(eq. 21)$$

Onde,  $V_s$  representa o volume de SBF (mL) e  $S_a$  representa a área de superfície geométrica total da amostra ( $mm^2$ ).

#### 4.2.7.2 Teste de viabilidade celular

Para os testes de viabilidade celular foram seguidos os procedimentos descritos na Norma ISO 10993 <sup>(172)</sup>. As amostras do material cerâmico previamente sinterizadas e retificadas foram esterilizadas em autoclave a temperatura de 120 °C durante 20 minutos e, posteriormente, incubadas por meio de cultivo celular DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) a 10 % de soro fetal bovino (FBS) a 37 °C por 72h, para obtenção de extratos. Ao mesmo tempo, as células 3T3-NIH (fibroblastos de rato, ATCC) foram semeadas ( $2 \times 10^4$  células/poço) e incubadas durante 24h em atmosfera umidificada a 37 °C em CO<sub>2</sub> a 5 %. Após 24 h de incubação, o meio foi substituído pelos extratos. Posteriormente, os extratos foram trocados por meio de cultura contendo corante vital MTS (Promega), que reage com células vivas para formar um composto colorido. Por último, a absorbância do meio de cultura + MTS foi medida por um espectrofotômetro Elisa Plate Reader (comprimento de onda de 490 nm) e a viabilidade celular foi calculada de acordo com a Equação 22.

$$VC = \frac{ODD}{ODC} \times 100 \quad (eq.22)$$

Onde, *VC* representa a viabilidade celular; *ODD* representa a média da densidade óptica da diluição e *ODC* representa a média da densidade óptica do controle celular, considerada 100 % de viabilidade celular no ensaio.

#### 4.2.7.3 Teste de proliferação celular e mineralização

Para os testes de proliferação celular, células de osteoblastos humanos (MG63, ATCC) foram incubadas por meio cultura DMEM a 10 % de FBS (Cultilab) e 1 % de solução antibiótica (Gibco) a 37 °C em atmosfera umidificada com 5 % de CO<sub>2</sub>. As amostras esterilizadas foram colocadas em placas de 24 poços e  $2 \times 10^4$  células/amostra foram adicionadas e incubadas a 37 °C, sendo o meio de cultura trocado a cada 3 dias. Após o período de incubação, as amostras foram lavadas com uma solução salina tamponada com fosfato e tripsinização (solução 0,05 % -

EDTA 0,02 % a 37 °C por 5 min).

A proliferação foi investigada nas amostras em duplicata, submetidas a 7, 14 e 21 dias de cultura. Após cada período de cultura, o reagente MTS (Promega) foi adicionado ao meio de cultura contendo as amostras e as células. Após 2 h de incubação, alíquotas do sobrenadante foram transferidas para uma placa de 96 poços e as absorvências a 492 nm foram lidas utilizando um Elisa Plate Reader.

As amostras com células aderidas, cultivadas por 7 dias, foram desidratadas e fixadas em formaldeído para análise da adesão e morfologia das células por microscopia eletrônica de varredura (MEV, microscópio Philips-XL30). Além disso, após 21 dias de cultura, as amostras com células aderidas foram desidratadas, fixadas em formaldeído e coradas com uma solução de Alizarina Red S a 2 % (Sigma-Aldrich) para observar o processo de mineralização usando um microscópio de luz (Olympus BX51).

#### 4.2.8 Análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey

O método estatístico ANOVA foi utilizado para avaliar os resultados dos testes de proliferação celular das amostras submetidas a 7, 14 e 21 dias de cultura celular, a fim de verificar se houve diferenças na absorbância das amostras dentro de um mesmo grupo e diferenças na absorbância das amostras entre os grupos, o que equivale a testar as seguintes hipóteses:

$H_0$  (Hipótese nula):  $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_l \longrightarrow$  não existe diferença entre a proliferação celular das amostras.

$H_1$  (Hipótese alternativa):  $\mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_l \longrightarrow$  há pelo menos uma diferença entre a proliferação celular das amostras.

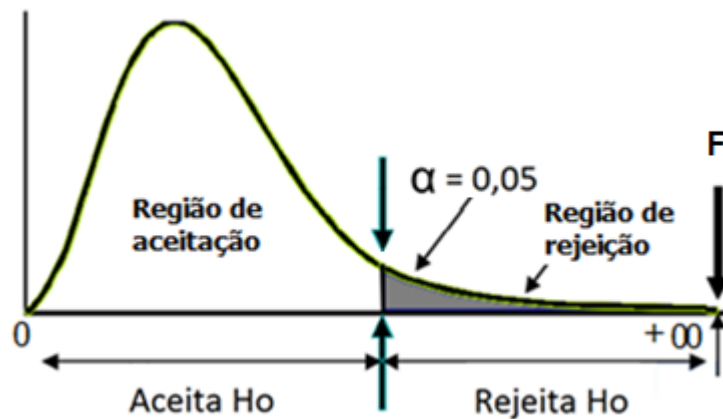
Para a realização dos testes de significância, utilizaram-se os valores de distribuição da tábua de Fisher & Yates <sup>(173)</sup>, também conhecida como Tabela-F Snedecor, com distribuição da razão de variância.

Pode-se observar na Figura 13, que de acordo com os resultados de F (Fator calculado) e  $F_c$  (fator crítico tabelado), deve-se aceitar ou rejeitar  $H_0$  e



concluir, se que existe ou não, ao menos uma média entre as absorbâncias das amostras que difere de outra e que estatisticamente existem evidências significativas nos resultados.

Figura 13 -Gráfico da distribuição F dentro dos grupos, relativo aos graus de liberdade.



Fonte: Do próprio autor.

Em caso de rejeição da hipótese nula, os resultados da proliferação celular determinada pelas absorbâncias médias foram comparados pelo teste de Tukey com nível de significância de 5 % de probabilidade, para obtenção da Diferença Mínima Significante (DMS)  $\Delta$ , de acordo com a Equação 23.

$$\Delta = Fc. \sqrt{\frac{2. QMR}{r}} \quad (eq. 23)$$

Onde,  $Fc$  é o Fator crítico, cujo valor é tabelado,  $QMR$  é o quadrado médio do resíduo da análise de variância e  $r$  é o número de repetições de cada tratamento.

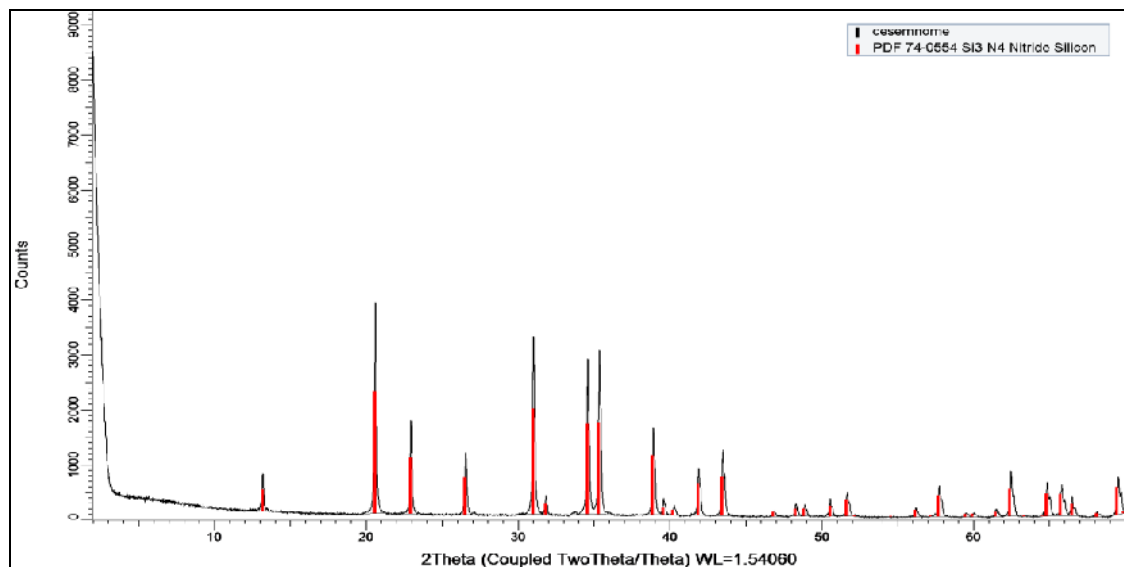
Toda vez que o valor absoluto da diferença entre duas médias for igual ou maior do que o valor da DMS, as médias são estatisticamente diferentes, ou seja, quando  $|\bar{X}_A| - |\bar{X}_B| \geq \Delta$ , existirá diferença significativa nas absorbâncias.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos pós de partida

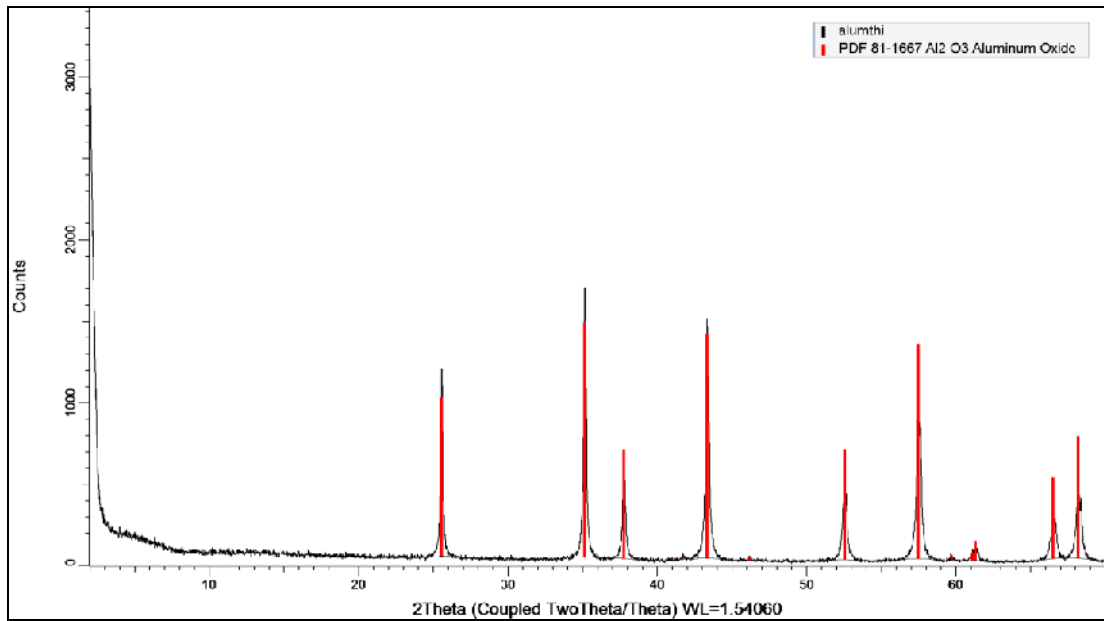
A partir da caracterização dos pós de partida, verificou a pureza, área de superfície específica e fases cristalinas dos reagentes. As Figuras 14, 15 e 17 mostram os difratogramas de raios X dos pós, confirmando as fases predominantes nos reagentes:  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (quartzo) e  $\text{SrCO}_3$  (estroncianita). Observa-se que os picos presentes (de cor preta) coincidiram com o padrão (de cor vermelha), indicando que não existem outras fases cristalinas presentes, além dos pós de partida estudados.

Figura 14 - Difratograma do pó de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (UBE) e de seu respectivo padrão. Os picos correspondem à fase  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



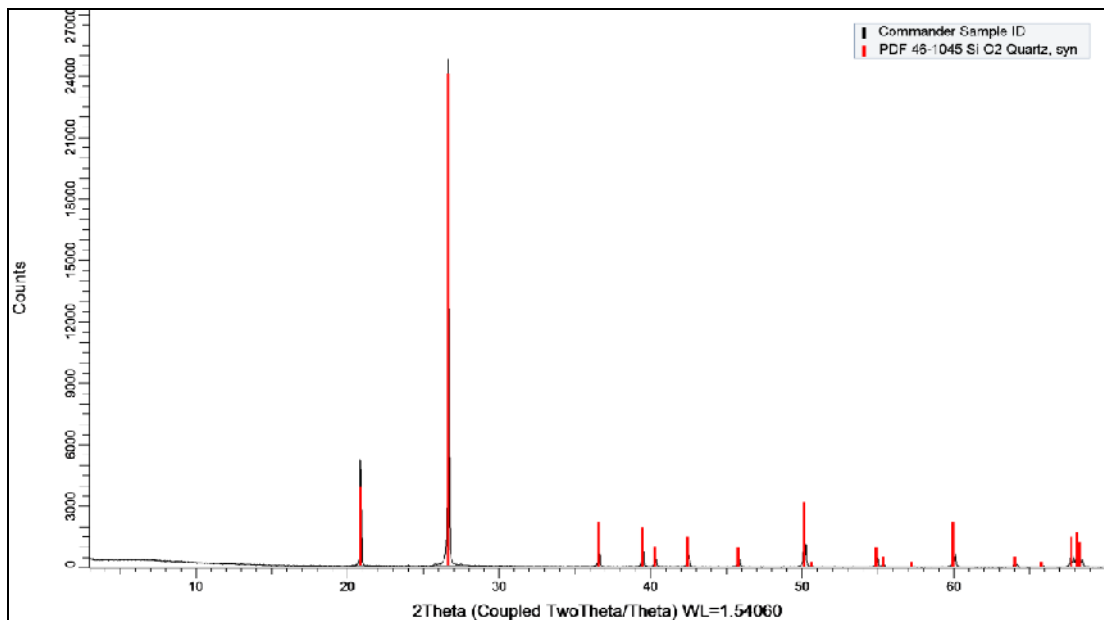
Fonte: Do próprio autor.

Figura 15 - Difratoograma do pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (CT-3000) e de seu respectivo padrão. Os picos correspondem à fase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



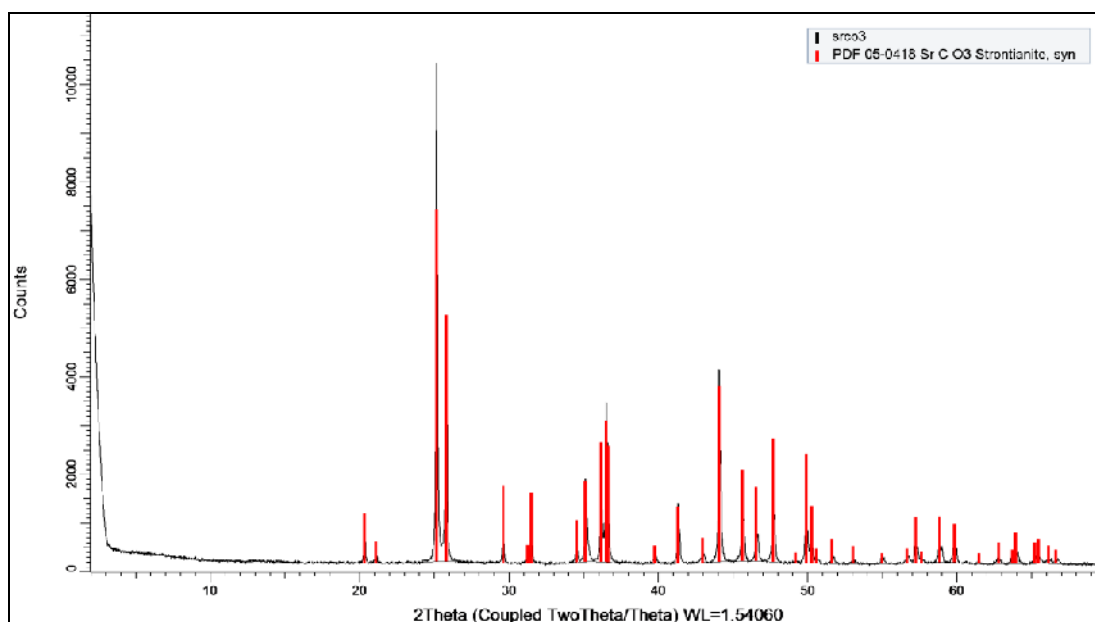
Fonte: Do próprio autor.

Figura 16 - Difratoograma do pó de  $\text{SiO}_2$  (Sigma-Aldrich) e de seu respectivo padrão. Os picos correspondem à fase  $\text{SiO}_2$  (Quartzo).



Fonte: Do próprio autor.

Figura 17 - Difratoograma do pó de SrCO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) e de seu respectivo padrão. Os picos correspondem à fase SrCO<sub>3</sub> (Estroncionita).



Fonte: Do próprio autor.

Após a calcinação do pó de partida de carbonato de estrôncio (SrCO<sub>3</sub>) à temperatura de 1200 °C/1h, foi realizada a análise por fluorescência de raios X. Os resultados, mostrados na Tabela 7, apresentaram as composições químicas quantificadas dos elementos químicos presentes no pó. Foi confirmada a transformação de SrCO<sub>3</sub> em uma alta concentração de óxido de estrôncio (SrO), com aproximadamente 98,5 %, com pequena concentração de óxido de bário (BaO), com aproximadamente 1,5 %.

Tabela 7 – Teor de elementos químicos nos pós de partida de estroncionita calcinado, em percentual de massa, pela Análise de Fluorescência de Raios X.

<b>Pó calcinado 1200 °C</b>	<b>% massa de SrO</b>	<b>% massa de BaO</b>
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	98,579	1,421

Fonte: Do próprio autor.

Os teores de impurezas determinados por análise semi-quantitativa de fluorescência de raios X são mostrados na Tabela 8. Os pós de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram teor de impurezas menor que 1 %, comprovando elevada pureza dos pós de partida. Os pós de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SrO}$  indicaram elevado teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{BaO}$  respectivamente.

Tabela 8 – Teor de impurezas presentes nos pós de partida em percentual de massa, pela Análise de Fluorescência de Raios X.

<b>Elemento</b>	<b>% massa contida no <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math></b>	<b>% massa contida no <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b>% massa contida no <math>\text{SiO}_2</math></b>	<b>% massa contida no <math>\text{SrCO}_3</math></b>
<b>Si</b>	99,897	-	-	-
<b>Cr</b>	0,047	-	-	-
<b>Mn</b>	0,044	-	-	-
<b>Cu</b>	0,012	-	-	-
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	-	99,842	4,100	-
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	-	-	95,578	-
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	-	0,085	0,029	-
<b><math>\text{Ga}_2\text{O}_3</math></b>	-	0,037	-	-
<b><math>\text{ZrO}_2</math></b>	-	0,036	0,006	-
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	-	-	0,240	-
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	-	-	0,043	-
<b><math>\text{SrO}</math></b>	-	-	-	98,667
<b><math>\text{BaO}</math></b>	-	-	-	1,333

Fonte: Do próprio autor.

As áreas de superfície específica dos pós de partida foram determinadas utilizando a técnica de adsorção gasosa. Os resultados da avaliação dos pós são mostrados na Tabela 9. Os dados mostram que os pós de partida utilizados apresentam elevada área de superfície específica, de acordo com a literatura<sup>(116)</sup>. Destaca-se o nitreto de silício, que com estas características favorecem o processo de sinterização dos corpos cerâmicos.

Tabela 9 – Área de superfície específica dos pós de partida.

<b>Elemento</b>	<b>Área de Superfície Específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	12,37 ± 0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3 ± 0,20
SiO <sub>2</sub>	2,62 ± 0,10
SrCO <sub>3</sub>	3,80 ± 0,20

Fonte: Do próprio autor.

## 5.2 Densificação das amostras

A Tabela 10 apresenta os dados de densidade à verde e sua relação com a densidade teórica (densidade relativa). As composições apresentaram valores de densidade à verde entre 50 e 54 % da densidade teórica do material, demonstrando eficiência e reprodutibilidade no processo de prensagem.

Tabela 10 - Valores médios de densidade à verde ( $\rho_{\text{verde}}$ ) e densidade relativa (D.R.).

<b>Amostras</b>	<b><math>\rho_{\text{verde}}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>D. R. (%)</b>
<b>Se6</b>	1,579±0,040	50,161±0,330
<b>Se6A</b>	1,597±0,033	50,739±0,378
<b>Se10</b>	1,657±0,027	52,576±0,395
<b>Se10A</b>	1,689±0,014	53,627±0,472
<b>Se12</b>	1,629±0,015	52,492±0,391
<b>Se12A</b>	1,669±0,020	53,785±0,417

Fonte: Do próprio autor.

A Tabela 11 mostra os dados médios de perda de massa e porosidade aparente das amostras após sinterização. Analisando os resultados é possível concluir que as perdas de massa foram maiores nas composições com maiores quantidades de aditivos. Também, a amostra Se6, por possuir menor quantidade de aditivos e sem alumina, obteve maior valor de porosidade aparente, demonstrando que os aditivos de sinterização têm grande influência na densificação do material cerâmico.

Tabela 11 - Valores médios de perda de massa e porosidade aparente, após sinterização.

<b>Amostras</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Porosidade aparente (%)</b>
<b>Se6</b>	6,209±0,304	0,6786±0,096
<b>Se6A</b>	6,128±0,419	0,4287±0,129
<b>Se10</b>	6,179±0,273	0,4053±0,105
<b>Se10A</b>	6,327±0,114	0,4245±0,145
<b>Se12</b>	6,429±0,215	0,4180±0,180
<b>Se12A</b>	6,384 ±0,020	0,4576±0,143

Fonte: Do próprio autor.

Os resultados de densidade das amostras sinterizadas com diferentes composições são mostradas na Tabela 12. A análise dos resultados evidencia que a quantidade de óxidos de silício, estrôncio e alumínio adicionados nas amostras foram eficientes como aditivos para auxiliar a sinterização, atingindo valores de densificação médio de 97,4 % da densidade teórica. Uma maior quantidade de aditivos contribuiu para o aumento da densificação das amostras, demonstrando que a maior quantidade de óxidos contida nas amostras Se10, Se10A, Se12 e Se12A intensificaram suas densificações. No caso da alumina, comparando os dados de densidade de todas as amostras, é possível notar que os pequenos teores adicionados nas amostras Se6A, Se10A e Se12A, não exerceram influência na densificação das cerâmicas.

Tabela 12 –Densidade aparente e relativa das amostras sinterizadas.

<b>Amostras</b>	<b>Densidade relativa (%D.T.)</b>	<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Se6</b>	95,12 ± 0,36	2,99 ± 0,04
<b>Se6A</b>	95,33 ± 0,48	3,00 ± 0,05
<b>Se10</b>	98,86 ± 0,43	3,12 ± 0,02
<b>Se10A</b>	98,73 ± 0,36	3,11 ± 0,02
<b>Se12</b>	98,18 ± 0,46	3,05 ± 0,01
<b>Se12A</b>	98,14 ± 0,33	3,05 ± 0,01

Fonte: Do próprio autor.

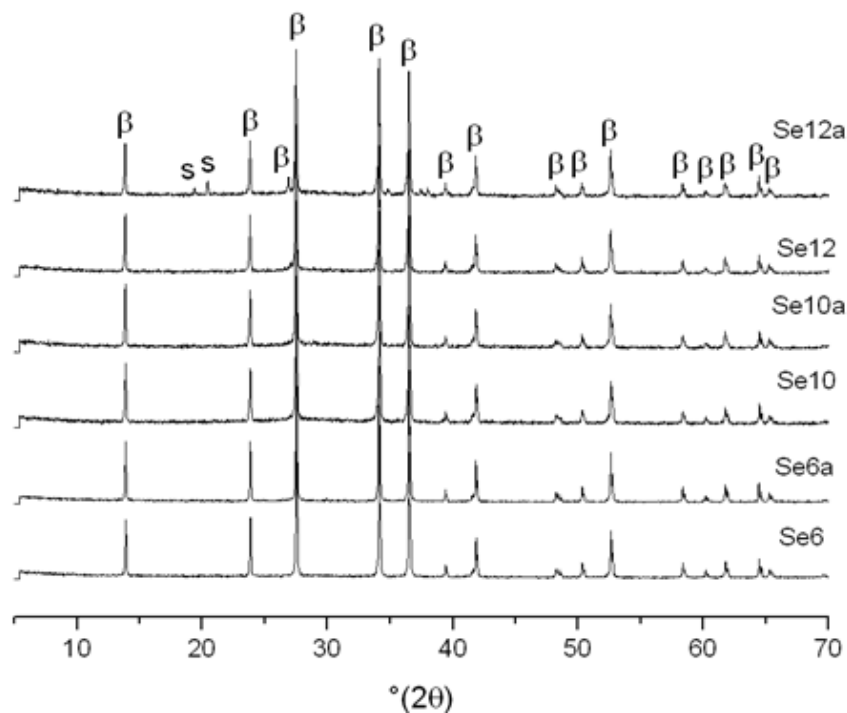
A eficiência dos aditivos para a sinterização do nitreto de silício deve-se,

provavelmente, à formação de uma fase líquida na quantidade e características adequadas para promover o mecanismo de solução-reprecipitação. As amostras com maior teor de aditivos foram as que atingiram melhores resultados de densificação, justamente por terem promovido formação de maior quantidade de fase líquida durante a sinterização.

### 5.3 Difração de raios X

Os resultados de difração de raios X das amostras sinterizadas estão mostrados na Figura 18. Analisando os resultados apresentados, verifica-se a existência de picos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , demonstrando que todo  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  transformou-se em  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Como não foi evidenciado a formação de fase cristalina provenientes dos aditivos de sinterização, constata-se que os aditivos devem ter permanecido nos contornos de grão como fase amorfa secundária. Somente na amostra Se12A foi verificada a presença da fase oxinitreto de silício ( $\text{Si}_2\text{ON}_2$ ). Por outro lado, a fase  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  encontrada na amostra Se12A não deve deteriorar as propriedades do material final, considerando sua similaridade morfológica com a fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Figura 18 - Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas ( $\beta$  é  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e s é  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ ).



Fonte: Do próprio autor.

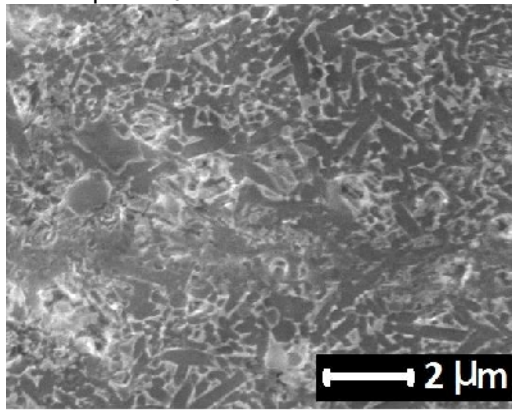


#### 5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

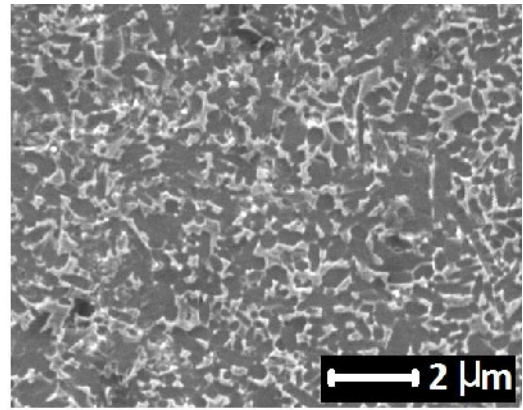
As amostras sinterizadas com diferentes composições foram submetidas a análise por MEV como mostra a Figura 19.

As análises mostram que as microestruturas são formadas por grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (indicada pela letra A na amostra Se10) dispersos na fase amorfa secundária e fase vítrea (indicada pela letra B na amostra Se10) que é formada pelos aditivos utilizados na sinterização de fase líquida. A amostra Se6, com composição contendo menor quantidade de aditivos e 0 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentou uma quantidade maior de poros, sendo possível identificar os grãos e a fase secundária com nitidez. É possível ainda, notar a forma alongada dos grãos de nitreto de silício, devido ao seu crescimento anisotrópico. Também, verifica-se que as amostras com menor quantidade de aditivos (Se6 e Se6A) desenvolveram uma microestrutura com grãos de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  menores.

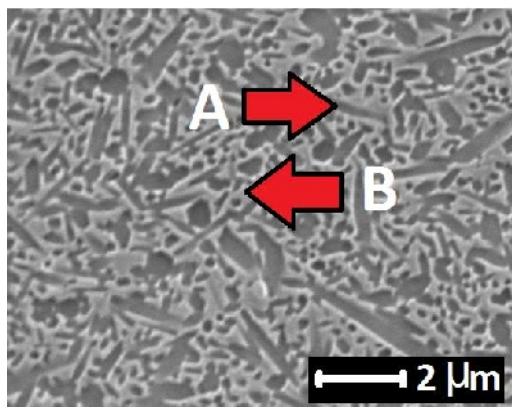
Figura 19– Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras polidas e atacadas por SF<sub>6</sub>.



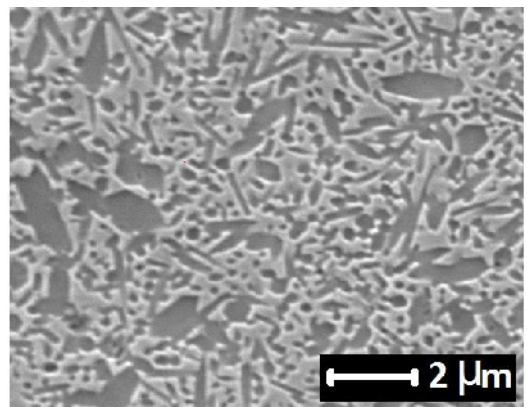
Se6



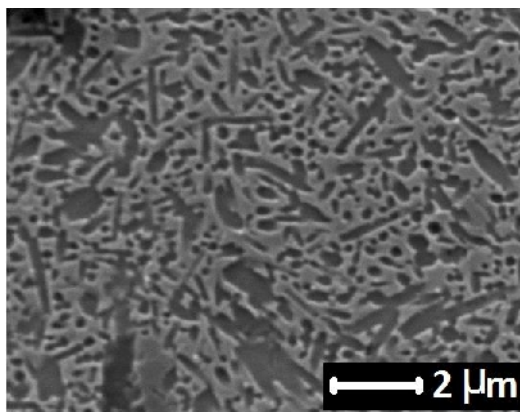
Se6A



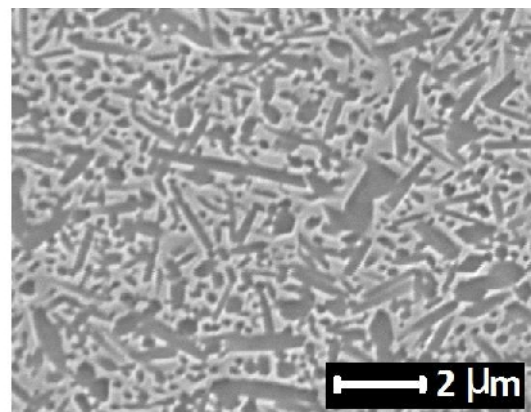
Se10



Se10A



Se12



Se12A

Fonte: Do próprio autor.

## 5.5 Propriedades mecânicas

Como os materiais cerâmicos são bastante suscetíveis a falhas, as propriedades mecânicas são fatores relevantes para o emprego de implantes estruturais capazes de suportar esforços sem fraturar, pois, devem apresentar valores de tensão de ruptura e tenacidade à fratura, compatíveis ao do osso do hospedeiro. Os resultados das propriedades mecânicas das amostras são mostrados na Tabela 13. Os resultados mostram que altos valores de resistência à compressão e tenacidade à fratura foram encontrados para todas as amostras das diferentes composições.

A dureza é outro fator importante para a aplicação dos materiais estudados como substituições ósseas, uma vez que essa propriedade está relacionada com o módulo de elasticidade. Diferenças muito altas entre os módulos de elasticidade do osso (10 a 40 GPa) e do biomaterial tende a aumentar a probabilidade de falha do implante (fenômeno “stress shielding”) devido a perdas ósseas, promovendo perda significativa da densidade mineral óssea. Nesse trabalho, observa-se que as amostras apresentaram valores relativamente baixos de dureza, menores que os encontrados na literatura <sup>(19,174)</sup>. No entanto, valores ainda menores foram obtidos pelas amostras com maiores teores de aditivos, em virtude da maior quantidade de fase vítrea presente, e maiores teores de sílica (amostras Se12 e Se12a). Assim, como tal redução de dureza deve estar acompanhada na redução do módulo de elasticidade, as amostras com maiores quantidades de aditivos são as mais adequadas para utilização como biomaterial.

Tabela 13 – Resultados: dureza Vickers (Hv), tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) e resistência à compressão ( $\sigma_f$ ) das amostras sinterizadas com diferentes composições.

<b>Amostras</b>	<b>Hv (GPa)</b>	<b><math>K_{Ic}</math> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	<b><math>\sigma_f</math> (MPa)</b>
<b>Se6</b>	10,51 ± 0,16	6,61 ± 0,26	2.453,25 ± 111,48
<b>Se6A</b>	10,34 ± 0,18	6,66 ± 0,20	2.508,74 ± 115,25
<b>Se10</b>	9,98 ± 0,13	6,56 ± 0,26	2.440,59 ± 113,23
<b>Se10A</b>	9,96 ± 0,12	6,62 ± 0,19	2.461,45 ± 116,43
<b>Se12</b>	9,92 ± 0,10	6,66 ± 0,22	2.432,87 ± 102,84
<b>Se12A</b>	9,89 ± 0,18	6,64 ± 0,20	2.444,13 ± 115,84

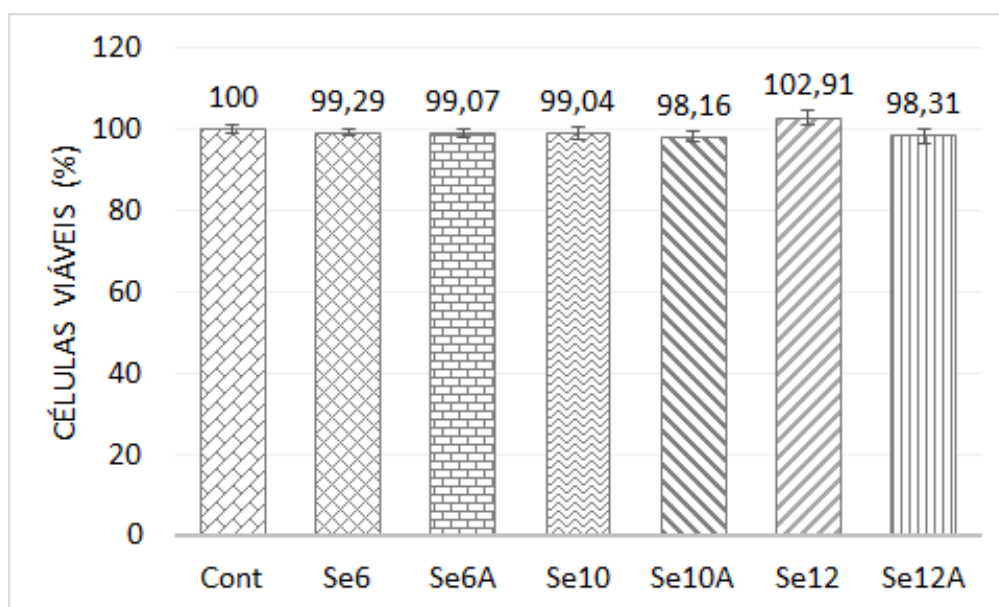
Fonte: Do próprio autor.

## 5.6 Resultados dos testes *in vitro*

### 5.6.1 Viabilidade celular

Os resultados quantitativos dos testes de viabilidade celular *in vitro* são mostrados na Figura 20. Os testes mostraram que as amostras avaliadas não induziram efeitos citotóxicos a população celular. A elevada viabilidade celular atingida garante também que não ocorreu contaminação durante as diferentes etapas de processamento dos materiais.

Figura 20– Viabilidade celular das amostras sinterizadas após 24h de incubação.



Fonte: Do próprio autor.

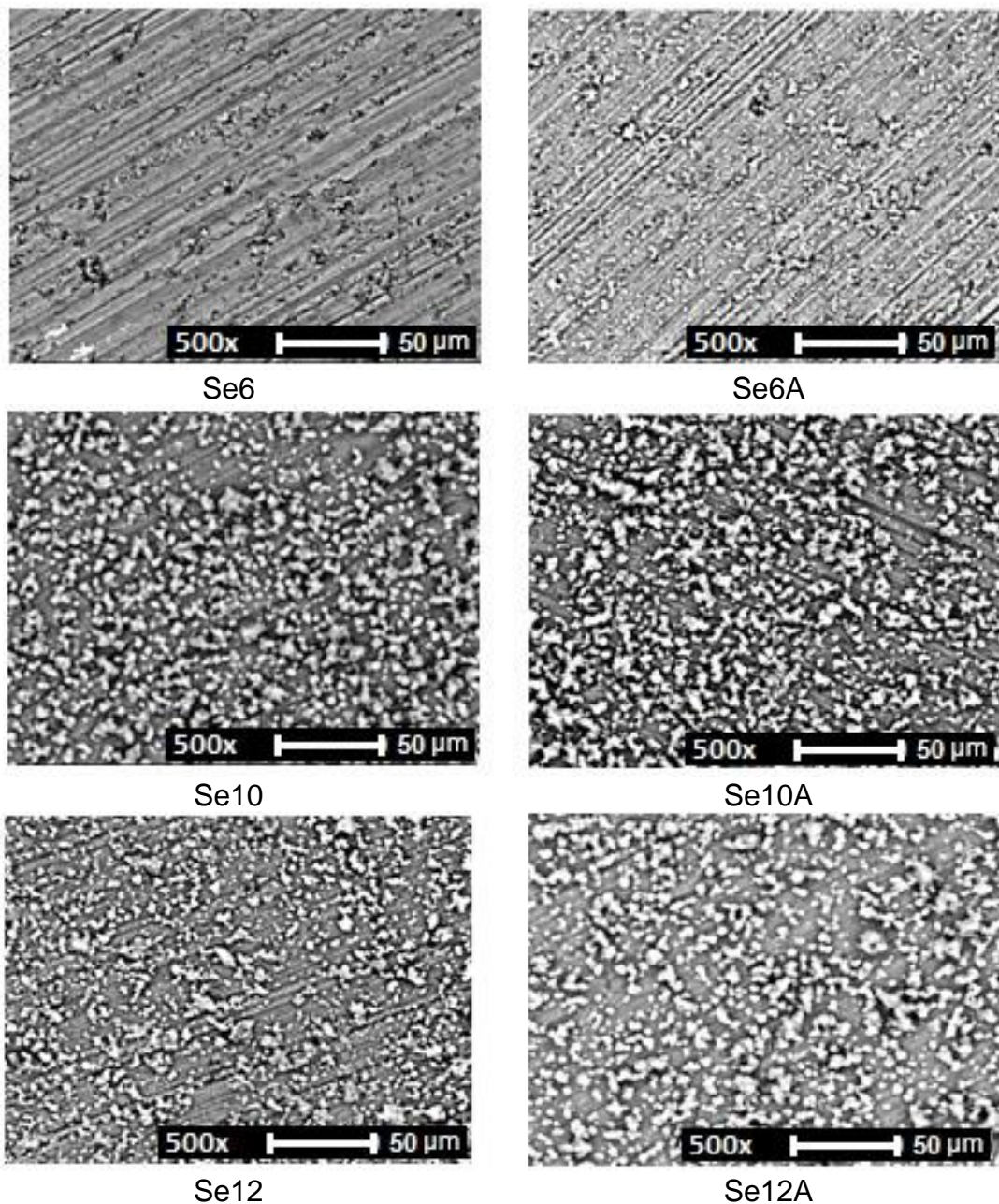
### 5.6.2 Reatividade *in vitro*

Foram realizados testes de reatividade *in vitro* com SBF em todas amostras, com um período de incubação de 8 dias. Os resultados do teste de reatividade *in vitro* (SBF) têm grande importância, pois em aplicações biomédicas, interações fisiológicas entre o material implantado e o tecido ósseo hospedeiro aceleram o processo de osteointegração.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 21) das amostras submetidas a testes de reatividade em SBF mostram que ocorreu a formação de depósitos com morfologia típica da apatita após 8 dias de imersão. Na amostra Se6 que contém menores teores de aditivos, menor quantidade de fase vítrea e sem

alumina, poucos depósitos foram observados dentre todas as amostras. Em comparação ao seu par que contém alumina, a amostra Se6A, maiores depósitos de apatita foram observados, o que indica que a alumina presente pode ter influenciado a troca iônica entre amostra e solução, favorecendo o processo de nucleação de apatita. Por outro lado, as amostras Se10, Se10A, Se12 e Se12A com maiores teores de aditivos e, portanto, maiores quantidades de fases vítreas, promoveram a deposição de apatita em quantidades maiores.

Figura 21– Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras após testes 8 dias de imersão em SBF.



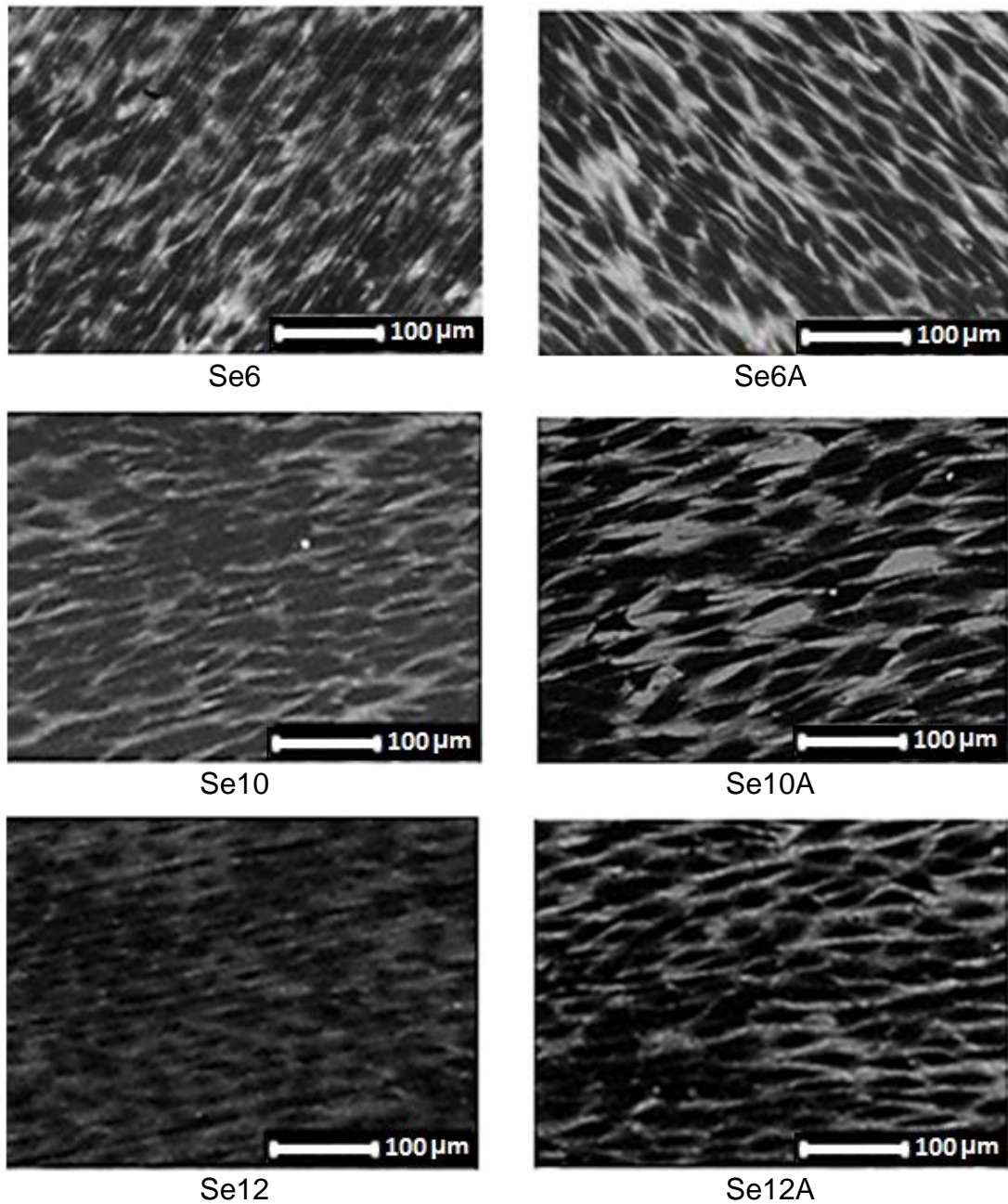
Fonte: Do próprio autor.

### 5.6.3 Proliferação celular e mineralização

Na Figura 22, pode-se observar as micrografias eletrônicas de varredura das amostras submetidas à cultura celular por 7 dias. Verifica-se que todas as composições estudadas possuem um padrão, ou seja, a formação de conglomerados celulares na mesma direção dos sulcos criados na preparação das superfícies (retificação), comprovando que promoveram um crescimento celular, com pontos visíveis dos núcleos celulares aderidos uns aos outros, em estado de confluência. Também, observa-se uma morfologia alongada e fusiforme, com crescimento em monocamadas com núcleos íntegros bem evidentes.

É possível observar cavidades com diferentes tamanhos, demonstrando que a imersão no substrato não alterou a morfologia durante a proliferação, o que indica a biocompatibilidade de todas as amostras cerâmicas.

Figura 22: Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras com células cultivadas a 7 dias.

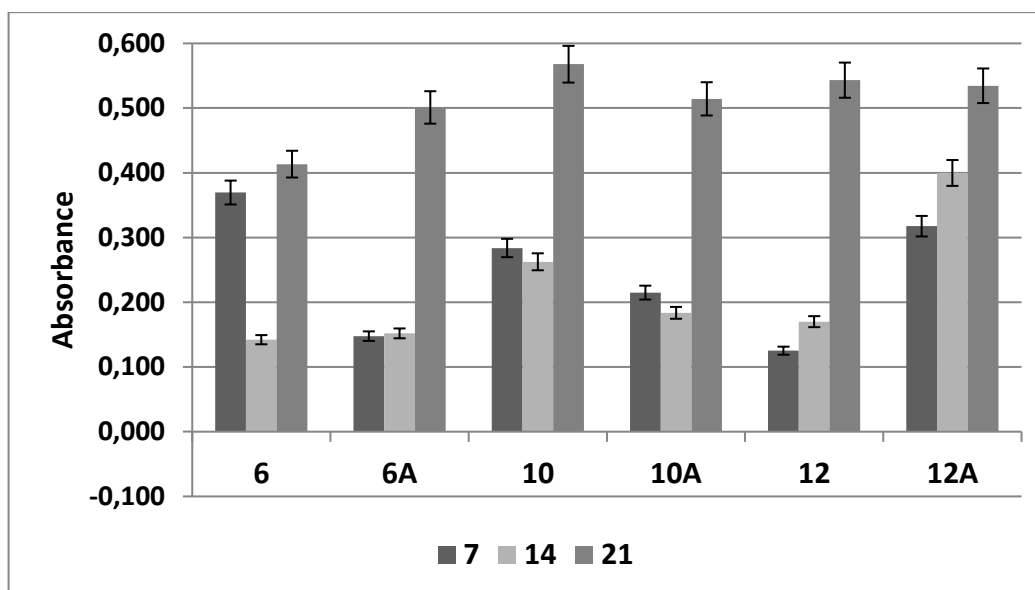


Fonte: Do próprio autor.

No teste ficou evidente que o contato direto das células com o substrato cerâmico não provocou alterações morfológicas, sendo a proliferação celular um indicativo de biocompatibilidade do material.

A proliferação de células osteoblásticas nas superfícies das amostras cerâmicas foi quantificada a partir da leitura da absorbância do meio de cultura contendo MTS após cada período de cultura celular (Figura 23).

Figura 23 – Atividade das células MG63 medida por MTS, cultivadas por período de até 21 dias ( $n = 2$  e  $\alpha = 0,05$ ).



Fonte: Do próprio autor.

A partir da Figura 23, nota-se que as células proliferaram de modo expressivo para o período de 21 dias. Observa-se, ainda, que o crescimento celular aumentou de maneira linear nas amostras Se12 e Se12A, que possuem maior quantidade de  $\text{SiO}_2$ , mas que a proliferação foi mais contínua na amostra Se12A, não havendo regressão na absorbância como nas amostras Se6, Se10 e Se10A.

Foi realizada a ANOVA para verificar se existe diferença na proliferação celular entre os grupos de amostras cultivadas em MTS por período de 7, 14 e 21 dias. Os resultados da ANOVA da absorbância das amostras entre os grupos de 7, 14 e 21 dias de cultura celular em MTS, são mostrados na Tabela 14. É possível observar que, entre os períodos de análise, o resultado de Fc foi de 3,68. Com isso, de acordo com a Figura 23, conclui-se que existe ao menos uma diferença nas absorbâncias das amostras entre os grupos, e que os resultados de absorbância entre os grupos devem ser analisados pelo teste de Tukey.



Tabela 14– ANOVA da absorbância das amostras após cultura.

Período	Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Fcrítico (Tabelado)
7, 14 e 21 dias	Entre os grupos	0,498608	gl <sub>1</sub> =2	0,2493	43,807	
	Dentro dos grupos	0,085364	gl <sub>2</sub> = 15	0,0057		3,68
	Total	0,583973	17			

**Legenda:** SQ–Soma dos Quadrados gl–graus de liberdade MQ–Quadrado Médio

Fonte: Do próprio autor.

Os resultados do teste de Tukey são representados na Tabela 15, para as absorbâncias avaliadas entre os grupos nos períodos de 7, 14 e 21 dias. É possível observar que existem diferenças na proliferação celular entre todos os grupos analisados.

Comparando-se os resultados do teste de Tukey da Tabela 15 com os resultados de proliferação celular da Figura 23, pode-se observar que ocorreu maior proliferação celular no grupo de 21 dias de cultura, tanto comparado com o grupo de 7 dias de cultura celular, quanto no grupo de 14 dias de cultura celular. Quanto ao resultado de proliferação celular no período de 7 para 14 dias, observa-se redução da proliferação celular. Tais resultados podem estar relacionados com a adesão, que sofre impacto das características superficiais, pois à medida que as células proliferam, as camadas sobrepostas têm pouco contato com a topografia original e se desprendem. Também, a redução na absorbância pode corresponder ao início do processo de diferenciação celular, onde há redução na atividade proliferativa e o início da produção de matriz extracelular.

Tabela 15 – Teste de Tukey entre os grupos, nas amostras após cultura celular por 7, 14 e 21 dias.

<b>Composições</b>	<b>Diferença nas absorvâncias</b>
7 dias – 14 dias	≠
7 dias – 21 dias	≠
14 dias – 21 dias	≠

**Legenda:** ≠ – existe diferença entre a média das amostras  
= – não existe diferença entre a média das amostras

Fonte: Do próprio autor.

Os resultados da ANOVA da absorvância das amostras para os períodos de 7, 14 e 21 dias de cultura celular MTS, são mostrados nas Tabelas 16a, 16b e 16c, respectivamente, onde é possível verificar que os resultados do fator F para a absorvância das amostras são maiores que o fator  $F_{\text{crítico}}$ , ou seja,  $F \geq F_{\text{crítico}}$  ( $\alpha = 0,05$ ) para os graus de liberdade  $gl_1$  e  $gl_2$ , indicando que existe ao menos uma diferença entre as absorvâncias das amostras em todos os períodos de cultura celular.

Tabela 16a– ANOVA da absorvância das amostras após cultura celular por período de 7 dias.

<b>Período</b>	<b>Fonte da variação</b>	<b>SQ</b>	<b>gl</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>Fcrítico (Tabelado)</b>
	Entre os grupos	0,1784	$gl_1=5$	0,0357	79,094	
<b>7 dias</b>	Dentro dos grupos	0,0189	$gl_2= 42$	0,0005		2,49
	Total	0,1974	47			

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 16b– ANOVA da absorbância das amostras após cultura celular por 14 dias.

Período	Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Fcrítico (Tabelado)
14 dias	Entre os grupos	0,3890	gl <sub>1</sub> = 5	0,0778	8,2855	2,49
	Dentro dos grupos	0,3944	gl <sub>2</sub> = 42	0,0094		
	Total	0,7834	47			

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 16c– ANOVA da absorbância das amostras após cultura celular por 21 dias.

Período	Fonte da variação	SQ	gl	QM	F	Fcrítico (Tabelado)
21 dias	Entre os grupos	0,1155	gl <sub>1</sub> = 5	0,0230	3,5811	2,49
	Dentro dos grupos	0,2709	gl <sub>2</sub> = 42	0,0065		
	Total	0,3864	47			

**Legenda:** SQ–Soma dos Quadrados gl–graus de liberdade MQ–Quadrado Médio

Fonte: Do próprio autor.

Ainda com relação a Figura 23, nota-se que os resultados de absorbância para 21 dias foram significativos, com maior proliferação celular na amostra Se10 com maior quantidade de estrôncio, seguida pelas amostras Se12 e Se12A com maior quantidade de SiO<sub>2</sub>.

Após se verificar que existem diferenças significativas entre os tratamentos, avaliou-se a magnitude das diferenças utilizando o teste de Tukey para comparações múltiplas entre duas médias de tratamentos, ou seja, comparando os resultados de absorbância entre os grupos. O teste baseou-se na estatística da DMS, utilizando a Equação 23, fornecida anteriormente (pg.64).

Os resultados do teste de Tukey são representados nas Tabelas 17a, 17b e 17c. É possível observar que existem diferenças na proliferação celular entre as

médias de diversos pares de amostras durante o período de cultivo celular de 7, 14 e 21 dias, onde o resultado da diferença entre as médias foi igual ou maior que DMS.

Na Tabela 17a, os resultados do Teste de Tukey mostram quase a totalidade na diferença das absorvâncias entre os pares de amostras analisados. Relacionando estes resultados com os resultados de absorvância da Figura 23, se torna evidente que a absorvância entre quase todas as amostras cultivadas em MTS, por período de 7 dias, foi diferente. A partir da Figura 23, é possível verificar que a amostra Se6 promoveu maior proliferação celular dentro deste grupo, provavelmente por sua maior porosidade (ver Tabela 11).

Tabela 17a– Teste Tukey das amostras após cultura celular por 7 dias

Diferença entre as médias			
Composições	$( \bar{X}_A  -  \bar{X}_B )$	Composições	$( \bar{X}_A  -  \bar{X}_B )$
Se6 - Se6A	≠	Se6A - Se12A	≠
Se6 - Se10	≠	Se10 - Se10A	≠
Se6 - Se10A	=	Se10 - Se12	≠
Se6 - Se12	≠	Se10 - Se12A	≠
Se6 - Se12A	≠	Se10A - Se12	≠
Se6A - Se10	≠	Se10A - Se12A	≠
Se6A - Se10A	≠	Se12 - Se12A	≠
Se6A - Se12	=	---	---

**Legenda:** ≠ – existe diferença entre a média das amostras  
= – não existe diferença entre a média das amostras

Fonte: Do próprio autor.

A Tabela 17b mostra os resultados do Teste de Tukey das amostras após 14 dias de cultivo celular em MTS. Comparando-se estes resultados com os resultados de absorvância da Figura 23, verifica-se menor variação nos resultados de absorvância entre as amostras. Também pode ser notado que as amostras Se10 e Se12A obtiveram melhores resultados de absorvância, devido talvez, à maior

quantidade de SrO da amostra Se10 e à maior quantidade de SiO<sub>2</sub> combinada com um pequeno teor de alumina da amostra Se12A.

Tabela 17b – Teste Tukey das amostras após cultura celular por 14 dias

Diferença entre as médias			
Composições	$( \bar{X}_A  -  \bar{X}_B )$	Composições	$( \bar{X}_A  -  \bar{X}_B )$
Se6 - Se6A	=	Se6A - Se12A	≠
Se6 - Se10	≠	Se10 - Se10A	≠
Se6 - Se10A	≠	Se10 - Se12	≠
Se6 - Se12	=	Se10 - Se12A	≠
Se6 - Se12A	≠	Se10A - Se12	=
Se6A - Se10	≠	Se10A - Se12A	≠
Se6A - Se10A	≠	Se12 - Se12A	≠
Se6A - Se12	=	---	---

**Legenda:** ≠ – existe diferença entre a média das amostras  
 = – não existe diferença entre a média das amostras

Fonte: Do próprio autor.

No período de 21 dias de cultura, os resultados na absorvância celular realizada através do teste de Tukey, mostraram diferenças significativas entre as amostras Se6 e todas as outras amostras, como mostra a Tabela 17c. Possivelmente, a menor quantidade de aditivos, baixa quantidade de estrôncio, isenção de alumina e o grau de porosidade desta composição, podem ter influência nos resultados, e que podem ser também observados nos resultados de proliferação celular da Figura 23. A amostra Se10 apresentou resultado diferente de todas amostras desse grupo, aparentemente maior (Figura 23), provavelmente devido a alta quantidade de SrO.

Tabela 17c – Teste Tukey das amostras após cultura celular por 21 dias.

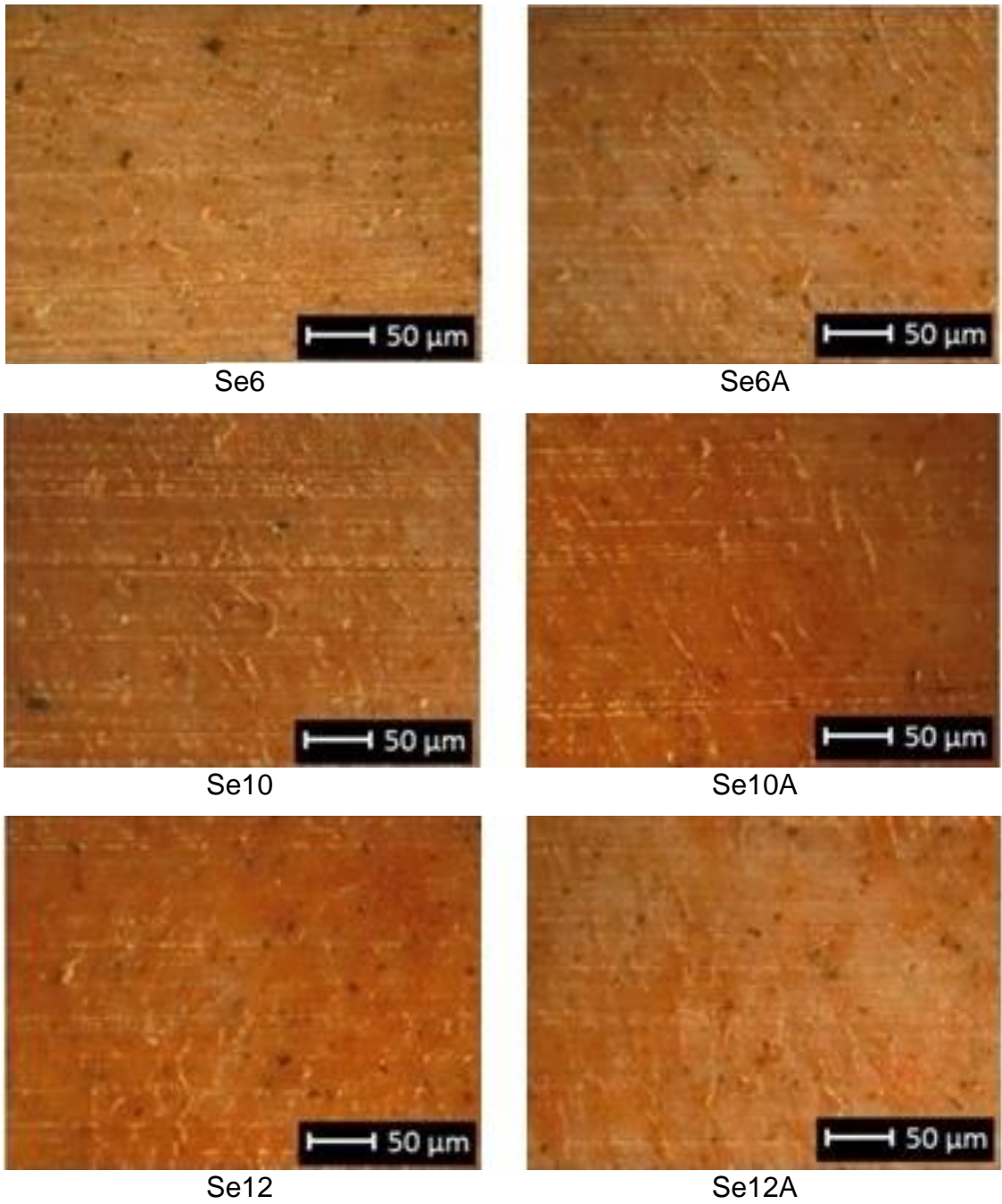
Diferença entre as médias			
Composições	$( \bar{X}_A  -  \bar{X}_B )$	Composições	$( \bar{X}_A  -  \bar{X}_B )$
Se6 - Se6A	≠	Se6A - Se12A	=
Se6 - Se10	≠	Se10 - Se10A	≠
Se6 - Se10A	≠	Se10 - Se12	=
Se6 - Se12	≠	Se10 - Se12A	=
Se6 - Se12A	≠	Se10A - Se12	≠
Se6A - Se10	=	Se10A - Se12A	=
Se6A - Se10A	=	Se12 - Se12A	=
Se6A - Se12	=	---	---

**Legenda:** ≠ – existe diferença entre a média das amostras  
 = – não existe diferença entre a média das amostras

Fonte: Do próprio autor.

As análises de microscopia óptica das amostras com células coradas com Alizarina Red S após 21 dias de cultura podem ser observadas na Figura 24. As imagens mostram uma coloração alaranjada em todas as amostras, resultante da reação entre o cálcio e os íons fosfatos presentes no meio de cultura. Observa-se, ainda, uma pigmentação com pontos marrons, característicos de anéis de calcificação. Esses resultados são muito importantes para a implantação do material *in vivo*, pois demonstraram a capacidade das células osteoblásticas de promover processo de mineralização.

Figura 24 -Microscopia óptica nas superfícies das amostras contendo células coradas com Alizarina Red S após cultura celular de 21 dias.



Fonte: Do próprio autor.

## 6 CONCLUSÕES

Os aditivos foram eficientes para a sinterização e a total transformação da fase  $\alpha \rightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. As amostras com maior teor de aditivos foram as que atingiram melhores resultados de densificação, justamente por terem promovido a formação de maior quantidade de fase líquida durante a sinterização. Já as amostras com menor quantidade de aditivos desenvolveram uma microestrutura com grãos de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> menores.

Os testes mecânicos mostraram resultados satisfatórios com altos valores de resistência à compressão e tenacidade à fratura para todas as composições. No entanto, observou-se redução nos valores de dureza com o aumento do teor de aditivos utilizados, devido a maior formação de fase vítrea e maiores teores de sílica (amostras Se12 e Se12a).

Sugere-se que tais materiais são biotivos, pois a incubação das amostras em SBF pelo período de 8 dias mostrou resultado positivo, com a formação superficial de depósitos típicos de apatita nas superfícies das amostras. As maiores deposições de apatita aconteceram nas amostras com maior quantidade de estrôncio, indicando efeito positivo do estrôncio para a bioatividade do material cerâmico.

Os materiais cerâmicos sinterizados mostraram-se ser não-citotóxicos e com capacidade de promover proliferação de células osteoblásticas em suas superfícies, por meio de cultura celular utilizando células MG63. Os testes estatísticos mostraram que houve diferenças significativas na absorvância (proliferação celular), dentro e entre os grupos de amostras cultivados em MTS. Estas diferenças aconteceram principalmente com o aumento do tempo de cultura celular, demonstrando que no período de 21 dias de cultura a absorvância foi mais acentuada, com o melhor resultado da amostra Se10. Também, após 21 dias de cultura celular, foi observado por meio dos testes com Alizarina Red S que as amostras podem formar tecido mineralizado durante sua implantação.



Dessa forma, os resultados obtidos neste trabalho indicam que os materiais estudados são promissores para substituições ósseas que requerem boa integração com o tecido vivo e propriedades mecânicas similares ao tecido ósseo, como é o caso dos espaçadores intervertebrais e dos discos lombares artificiais. A quantidade de aditivos alterou a densidade, as propriedades mecânicas e a bioatividade das composições estudadas, sendo que:

- A composição com maior potencial para as aplicações propostas é a Se10, em virtude do resultado de densificação combinado ao de dureza e à maior capacidade de formação de apatita em SBF e maior proliferação celular.

- A composição Se6 teve os resultados menos significativos devido à maior porosidade, maior dureza (maior módulo de elasticidade), menor quantidade de fase vítrea e menor quantidade de depósitos de apatita formados em sua superfície. A proliferação celular foi prejudicada, com a redução da absorbância durante o período de 7 para 14 dias.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WILLIAMS, D.F. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 20 ed., v.29, p. 2941–53, 2008.
- 2 RIVERA, T. Synthesis and thermo luminescent characterization of ceramics materials, In: Costas Sikalidis. *Advances in ceramics – Synthesis and characterization, processing and specific applications*, 1ed., Croácia, *InTech*, v. 1, p. 127–164, 2011.
- 3 DAGUANO, J. K. M. F.; SANTOS C.; ROGERO S.O.; Avaliação da citotoxicidade de biocerâmicas desenvolvidas para uso em sistemas de implantes. *Revista Matéria*, v.12, p. 134–139, 2007.
- 4 HENCH, L.L. Bioceramics: From concept to clinic. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, p.1487–1510, 1991.
- 5 KHALIL, A.K. Advanced sintering of nano-ceramic materials, In: Shi, Feng. *Ceramic Materials - Progress in Modern Ceramics*, 1ed, Croácia, *InTech*, v. 1, p. 65 – 82, 2012.
- 6 HENCH, L.L. The story of Bioglass. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, v.17, p.967–978, 2006.
- 7 KOKUBO, T.; KIM, H.M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. *Biomaterial*, v. 24, p. 2161–2175, 2003.
- 8 BRAUER, D.S. Bioactive Glasses-Structure and Properties. *Angew. Chemie Int.*, p.4160–4181, 2015.
- 9 PIRES, E.G.; BONAN, R.F..Silver-doped 58S bioactive glass as an anti-Leishmania agent. *Int. J. Appl. Glas. Sci.*,v.1, p.52–61 (2017).
- 10 NARUPHONTJIRAKUL, P.; PORTER, A.E.; JONES, J.R. In vitro osteogenesis by intracellular uptake of strontium containing bioactive glass nanoparticles. *Acta Biomater*, v. 15, p. 66–80,2017.
- 11 MAÇON, A.L.B.; JACQUEMIN, M.; PAGE. S.J.; LI, S.; BERTAZZO, S.; STEVENS, M.M.; HANNA, J.V.; JONES, J.R..Lithium-silicate sol–gel bioactive glass and the effect of lithium precursor on structure–property relationships. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*,v. 81, p. 84–94, 2017.
- 12 BAINO, F.; HAMZEHLU, S.;KARGOZAR, S. Bioactive Glasses: Where Are We and Where Are We Going? *J. Funct. Biomater.*,v.9, p.25, 2018.
- 13 AILING, LI; HONG, SHEN; HUIHUI, REN CHEN, WANG; DECHENG, WU; RICHARD, A.M.; DONG, QIU.Bioactive organic/inorganic hybrids with improved mechanical performance. *J. Mater. Chem. B* 3, p.1379–1390, 2015.
- 14 KRAMER, E.; ITZKOWITZ, E.; WEI, M. Synthesis and characterization of cobalt-substituted hydroxyapatite powders. *Ceram. Int.*, v.40, p.13471–13480, 2014.
- 15 HUM, J.;BOCCACCINI, A. R. Bioactive glasses as carriers for bioactive molecules and therapeutic drugs: A review. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, v. 23, p. 2317–2333, 2012.

- 16 HOPPE, A.; GÜLDAL, N. S.; BOCCACCINI, A. R. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics. **Biomaterials**, v. 32, p. 2757–2774, 2011.
- 17 KRAMER, E.; ITZKOWITZ, E.; WEI, M. Synthesis and characterization of cobalt-substituted hydroxyapatite powders. **Ceram. Int.**, v. 40, p. 13471–13480, 2014.
- 18 TORRES, P.M.C.; TORRES, P.M.; VIEIRA, S.I.; CERQUEIRA, A.R.; PINA, S.; DA CRUZ, S.O.A; ABRANTES, J.C.; FERREIRA, J.M.. Effects of Mn-doping on the structure and biological properties of  $\beta$ -tricalcium phosphate. **J. Inorg. Biochem.** v., 136, p. 57–66, 2014.
- 19 GUEDES-SILVA, C.C.; RODAS, A.C.D.; SILVA, A.C.; RIBEIRO, C; CARVALHO, F.M.S.; HIGA, O.Z.; FERREIRA, T.S.. Microstructure, Mechanical Properties and in vitro Biological Behavior of Silicon Nitride Ceramics. **Materials Research**, v. 21, p. 6, 2018.
- 20 WEBSTER, T.J.; PATEL, A.A.; RAHAMAN, M.N.; SONNY BAL, B. Anti-infective and osteointegration properties of silicon nitride, poly (ether etherketone), and titanium implants. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 4447–4454, 2012.
- 21 GUEDES E SILVA, C.C.; KONIG, JR., B.; CARBONARI, M.J.; YOSHIMOTO, M.; ALLEGRI, JR., S.; BRESSIANI, J.C. Tissue response around silicon nitride implants in rabbits. v. **Journal of Biomedical Materials Research**. Part A, v. 84A, p. 337–343, 2008.
- 22 HELMUS, M. N.; TWEDEN, K. Materials Selection. In: Wise, D. L. **Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering**, part A, v.1. Dekker, Marcel Inc, p.27-59, 1995.
- 23 VON RECUM, A.F.; LABERGE, M. Educational goals for biomaterials science and engineering: perspective view. **J. Appl. Biomater.**, v. 6, p. 137–144, 1995.
- 24 GIL, M.H; FERREIRA, P. Polissacarídeos como biomateriais. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, v. 100, p. 72–74, 2006.
- 25 OREFICE, R.L. Biomateriais e Biocompatibilidade. In: F. Oréfice (org.), Uveíte: Clínica e Cirúrgica: **Texto & Atlas**. 2 ed., RJ, v. 2, p. 1317–51, 2005.
- 26 BORETOD, J.W.; EDEN, M. Contemporary Biomaterials, Material and Host Response, Clinical Applications, New Technology and Legal Aspects. **Noyes Publications**, Park Ridge, NJ, p. 232–233, 1984.
- 27 CHEN, Q.; LIANG, S.; THOUAS, G. A. Elastomeric biomaterials for tissue engineering: Progress in Polymer Science. v. 38, 3 ed., **Ed. Elsevier**, p. 584–671, 2013.
- 28 NNAIR, L.S.; LAURENCIN, C.T.. Polymers as biomaterials for tissue engineering and controlled drug delivery. **Tissue engineering I**, v. 102, p. 47–90, 2006.
- 29 HIECH, L.L.; POLAK, J.M. Third generation biomedical materials. **Science** **295**, 1014 p., p. 32, 2002.

- 30 Viviane, V.S.; PINTO, F.A.M.. Aplicação de biomateriais em ortopedia e engenharia de tecido ósseo. **Revista Saúde e Meio Ambiente**. V. 5, p. 14–27, 2017.
- 31 CAO, W.; HENCH, L.L. Bioactive materials. **CeramicsInternational**, v. 22, p. 493–507, 1996.
- 32 BARRERE, F.; MAHMOOD, T.A.; DE GROOT, K., BLITTERWIJK, C.A.V. Advanced biomaterials for skeletal tissue regeneration: instructive and smart functions. **Materials Science and Engineering R**, v. 59, p. 38–71, 2008.
- 33 EISEBARTH, E. Biomaterials for tissue engineering, **Advanced Engineering Materials**, 12 ed., vol. 9, p.1051–60, 2007.
- 34 CAO, W.; HENCH, L.L. Bioactive materials. **CeramicsInternational**, v. 22, p. 493–507, 1996.
- 35 EISEBARTH, E. Biomaterials for tissue engineering: **Advanced Engineering Materials**, 12 ed., v. 9, p.1051–60, 2007.
- 36 MARTIN, E.C..Biomateriales de naturaliza inorgánica: Metales, aleaciones y cerámicas. Discurso de Toma de Posesión em La Real Academia Nacional de Farmacia. **Real Academia Nacional de Farmacia**, 2004, Disponível em: <http://www.analesranf.com/index.php/discurso/issue/view/303>.
- 37 VANDERSCHOOT, P. Treatment Options and Development of a Vertebral Replacent Implant. Tese de Doutorado, **Universidade Católica de Leuven**, Holanda, 2002.
- 38 VALLET-SVERIGE, M. Evolucionof Bioceramics within the Field of Biomaterials. **C.R. Chimie**, v. 13, p. 174–185, 2010.
- 39 SALINAS, A.J.; VALLET-REGI, M. Bioative ceramics: From Bone Grafts to Tissue Engineering. **RSC Advances**, v. 3, p.11116–131,2013.
- 40 KAWACHI, E.Y.; BERTAN, C.A.; REIS, R.R.; ALVES, O.L. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de Uma Área Interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, p. 518–522, 2000.
- 41 GUASTALDI, A.C.; APARECIDA, A.H. Fosfatos de Cálcio de Interesse Biológico: importância como Biomateriais, Propriedades e Métodos de Obtenção de Recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, p. 1352–58, 2010.
- 42 RIBEIRO, C. Obtenção e Caracterização de Biocerâmicas Porosas à Base de Fosfatos de Cálcio Processadas com a Utilização de Albumina. Tese de Doutorado – IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2008.
- 43 WOODARD, J. R.; HILLDORE, A. J.; LAN, S. K.; PARK, C.J.; JOHNSON, A.J.W.; MORGAN, A. W.; EURELL, J.A.; CLARK, S.G.; WHEELER, M.B.; RUSSELL, D.J. The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity. **Biomaterials**, v.28, p. 45–54. 2007.
- 44 SEPULVEDA, P.; JONES, J.R.; HENCH, L.L. Bioactive sol-gel foams for tissue repair. Centre for Tissue Engineering and Repair, Department of Materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine, **Prince Consort Road**, London SW7 2BP, United Kingdom, 2001.

45. CHEN, Q.; ROETHER, J. A.; BOCCACCINI, A. R. Tissue Engineering Scaffolds from Bioactive Glass and Composite. *Materials*, v. 4, Cap. 6, 2008.
46. J. F. COLLINS; R. W. GERBY. New refractory uses for silicon nitride reported. *Journal of Metals*, v.7, p. 612–615, 1955.
47. PETZOW, G.; , HERRMANN, M., Structure and Bonding, *Springer-Verlag*, Berlin, v.102, p.51, 2002.
48. DEELEY, G.; HERBERT, J. Dense silicon nitride. *Powder Metall.*, v.8, p. 145, 1961.
49. MITOMO, M.; TAYIMA, Y., Sintering, properties and applications of silicon nitride and SiAlON ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, n. 1154, v. 99, p. 1014, 1991.
50. TERWILLIGER, G. R. Properties of Sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *J Am. Ceram. Soc.*, v. 57, p. 48-49, 1974.
51. MITOMO, M. Pressure sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *J. Mater. Sci.*, v. 11, p. 1103–07, 1976.
52. SCHNEIDER, S.J. Engineered Materials Handbook. Ceramics and Glasses - ASM International. *Materials Park*, OH. v. 4. p. 663–668, 1991.
53. OJAMA Y.; KAMIGAITO, O. Solid solubility of some oxides in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.10, p. 1637, 1971.
54. JACK, K. H.; WILSON, W.J. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems, *Nature Phys. Sci.*, v.238, p. 28–29, 1972.
55. JACK, K. H. Review: SiAlONs and related nitrogen ceramics. *J. Mater. Sci.*, v.11, p. 1135–58, 1976.
56. RILEY, F.L. Silicon Nitride and Related Materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, p. 245–65, 2000.
57. ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WÖTTING, G., Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride., *J. Mater. Sci.*, v.22, p.3041–86, 1987.
58. SUTTOR, D.; FISCHMAN, G.S. Densification and Sintering Kinetics in Sintered Silicon Nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, p. 1063–67, 1992.
59. COUTINHO, A.C.S.; BRESSIANI, J.C.; BRESSIANI, A.H.A. Influência da adição de TaC na cinética de sinterização e microestrutura de compósitos à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *58º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, p. 2, 2008.
60. HERMANN, M.; SCHULZ, I.; HINTERMAYER, J. “Materials From Low Cost Silicon Nitride Powders.” Basic-Science-Developments in Processing of Advanced Ceramics in: Fourth *Euro-Ceramics*, v. 2, p. 211–216, Ed. C. Galassi, C., 1995.
61. ZERR, A.; MIEHE, G.; SERGHIOU, G.; SCHWARZ, M.; KROKE, E.; RIEDEL, R.; FUESS, H.; KROLL, P.; BOEHLER, R. Synthesis of cubic silicon nitride. *Nature*, v. 440, p. 340, 1999.
62. KIRK, C.T. Valence alternation pair model of charge storage in MNOS memory devices. *J. Appl. Phys.*, v. 50, p. 4190, 1979.

63. RILEY, F.L. Nitrogen Ceramics, Noordhoff International Publishing, Leyden, **Applied Science**, Series E, N.23, 1977.
64. WANG, C-M.; PAN, X.; RÜHLE, M. Review - Silicon nitride crystal structure and insane/actions of lattice defects. **J. Mater. Sci.**, v. 31 p. 5281–5298, 1996.
65. THOMPSON, D.P. The crystal chemistry of nitrogen ceramics. **Mat. Sci.Forum**, v.47, p. 21–42, 1989.
66. DRESSLER, W.; RIEDEL, R. Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics. **Int. J. Refractory Metals and Hard Materials**, v. 15, p. 13–47, 1997.
67. WILD, S.; GRIEVESON, P.; JACK, K. H.; LATIMER, M.J. Role of Magnesia in Hot-Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Special Ceramics**, v.5 (ed. Popper, P.) p. 377–385, 1972.
68. PRIEST, H.F.; BURNS, F.C.; PRIEST, G.L.; SKAAR, E.C. Oxygen Content of Alpha Silicon Nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 56, p. 395, 1973.
69. KATO, K.; INOUE, Z.; KIJIMA, K.; KAWADA, I.; TANAKA, H.; YAMANE, T. Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in Alpha Silicon Nitride. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 58, p. 90–91, 1975.
70. ZOLTAI, T. Classification of silicates and other minerals whit tetrahedral structures. **Am. Mineral.**, v. 45 p. 960–973, 1960.
71. HARDIE, D.; JACK, K.. Crystal Structures of Silicon Nitride. **J. Nature**, v. 180, p. 332–333, 1957.
72. GRÜN, R. The crystal structure of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: structural and stability considerations between  $\alpha$ - and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Acta Crystallogr.**, B35, p. 800–804, 1979.
73. HAMPSHIRE, S.; JACK, K.H. in: F.L. Riley (Ed.), Progress in Nitrogen Ceramics. **MartinusNijhoff Publishers**, The Hague, p. 225–230, 1983.
74. JIANG, J.; STAHL, K.; BERG, R.; FROST, D.; ZHOU T.; SHI, P.. Structural characterization of cubic silicon nitride. **Europhys Letters**, v. 51, p. 62, 2000.
75. JIANG, J.; KRAGH, K.; FROST, D.; STAHL, K.; LINDELOV, H. Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 13, p. 515–520, 2001.
76. TAJIMA, Y. Development of high performance silicon nitride ceramics and their applications. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 287. p. 189196, 1993.
77. DIAZ, A.; HAMPSHIRE, S. Characterization of porous silicon nitride materials produce with starch. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 24, n. 2, p. 413–419, 2004.
78. GENOVA, L.A., Efeito das variáveis de processamento nas características microestruturais e mecânicas do nitreto de silício. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, **IPEN**, São Paulo, 2003.
79. LEE, M.R.; RUSSEL, S.S.; ARDEN, J.W.; PILLINGER, C.T. Nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), a new mineral from ordinary and enstatite chondrites. **Meteoritics**, v. 30, p. 387, 1995.
80. ICHIKAWA, K. The influence of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder characteristics on sintering behavior In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. –Silicon nitride -1- **Elsevier applied Science**, 1990.

81. RHODES, W.; NATANSONH, S., Powders for advanced structural ceramics. **Ceram. Bull.**, v. 68, p. 1804–1812, 1989.
82. SEGAL, D. L. A review of preparative routes to silicon nitride powders. **British ceramic**. Transactions and journal, v. 85, n. 6, p. 184–187, 1986.
83. RILEYF.L. Reaction Bonded Silicon Nitride. **Mat. Sci. Forum**, v. 47, p. 70–83, 1989.
84. CHIBA,R.; ANDREOLI,M.; SEO,E.S.M., Obtenção de nitreto de silício amorfo pelo processo em reação fase vapor, 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004 - in S. SOMIYA, M. MITOMO, M. YOSHIMURA, Silicon Nitride – 1, 1nd Edition, **Elsevier Applied Science**, p. 40–80, 1990.
85. RAHAMAN, M.N. Ceramic Processing and Sintering (Materials Engineering). New York: **Marcel Dekker**, Inc., 2005.
86. BOCH, P.; NIÈPCE, J.C. Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications, **Ed. ISTE**, 2007.
87. KOHTOKU, Y. Development in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder prepared the imide decomposition method - In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. - Silicon nitride - 1 - **Elsevier applied Science**, 1990.
88. ARAKAWA, T. State of the art of silicon nitride powders obtained by thermal decomposition of Si(NH)<sub>2</sub> and the injection molding thereof In SOMIYA, S.; MITOMO, M. YOSHIMURA, M. - Silicon nitride - 1 - **Elsevier applied Science**, 1990.
89. HYUNG, J.L.; KEISUKE, E.; TOYONOBU, Y. Preparation of Ultrafine Silicon Nitride, and Silicon Nitride and Silicon Carbide Mixed Powders in a Hybrid Plasma. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, p. 3356–62, 1990.
90. PAN, Z.; LI,H.; ZHANG,L.. Laser synthesis and crystallization of nanocomposite Si/C/N powder. **J. Mater. Res.**, v. 13, p. 1996–2002, 1998.
91. DOHCEVIC, Z.; MATOVIC, B.; BOSKOVIC,S.; POPOVIC, Z. Optical and structural characterization of laser-synthesized ultrafine Si-C-N powders. **Philosophical Magazine A**, v. 82, p. 93–105, 2002.
92. LIU, X.J.; HUANG, Z.Y.; GE, Q.M.; SUN, X.W.; HUANG, L.P. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> as sintering additive. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 3353–3359, 2005.
93. GOTO, Y.; THOMAS, G. Microstructure of silicon nitride ceramics sintered with rare-earth oxides. **Acta Metall. Mater.**, v. 43, p. 923–930, 1995.
94. LING, G.; YANG, H. Pressureless sintering of silicon nitride with magnesia and yttria. **Mater. Chem. Phys.**,v. 90, p. 31–34, 2005.
95. LU, H.H.; HUANG, J. L. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the micro- structure and mechanical properties of silicon nitride ceramics. **Ceram. Int.**, v. 27, 621–628. 2001.
96. WOTTING, G.; ZIEGLER, G. Influence of powder properties and processing conditions on microstructure and mechanical properties of sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Ceram.Int.**, v. 10, p. 18–22, 1984.

97. SANDERS, W.A.; MIESKOWSKI, D.M. Strength and microstructure sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with rare-earth-oxide additions. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.64, p.304–309, 1985.
98. CHOI H. J.; LEE J.G.; KIM Y.W. High temperature strength and oxidation behaviour of hot pressed silicon nitride-disilicate ceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 1937–1942, 1997.
99. LING, G.; YANG, H. Pressureless sintering of silicon nitride with Magnesia and Yttria, **Materials Chemistry and Physics**, v.90, P. 31–34, 2005.
100. LANGE, F.F. Silicon nitride polyphaser systems: fabrication, microstructure and properties. **Int. Met. Rev.**, v.25, p. 1-20, 1980.
101. GAZZA, G.E. Hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 56, p. 662–665, 1973.
102. LANGE, F.F.; SINGHAL, S.C.; KUZNICKI, R.C. Phase relations and stability studies in the  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  pseudo ternary system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 60, p. 249–252, 1977.
103. NISHIMURA T.; MITOMO M.; SUEMATSU, H. High temperature strength of silicon nitride ceramics with ytterbium silicon oxynitride. **J. Mater. Res.**, v. 12, p. 203–209, 1997.
104. HIROSAKI, N.; OKADA, A.; MATOBA, K. Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the addition of rare-earth oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71 p. C-144–147, 1988.
105. PATEL, J.K.; THOMPSON, D. P.. The low-temperature oxidation problem in yttria-densified silicon nitride ceramics. **Br. Ceram. Trans. J.**, v. 87, p.70–73, 1988.
106. ZIEGLER, G. Microstructural Effects on properties and new processing techniques of silicon nitride, Part II: New processing techniques of silicon nitride of Silicon Nitride. **Werkstofftech**, Z, v. 14, p. 189–96, 1983.
107. HEUER, A. H.; LOU, V. L. Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, p. 2789–803, 1990.
108. BAL, B.S.; RAHAMAN, M.N.. Orthopedic applications of silicon nitride ceramics, **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 2889–98, 2012.
109. JENNINGS, H. M. On reactions between silicon and nitrogen. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 4, p. 951–967, 1983.
110. WANG, W.; HADFIELD, M.; WERESZCZAK, A.A. Surface strength of silicon nitride in relation to rolling contact performance. **Ceram. Int.**, v. 35, p. 3339–46, 2009.
111. LI, C.W.; YAMANIS, J. Super-tough silicon nitride with R-curve behavior. **Ceram Eng Sci Proc**; v. 10, p. 7–8, p. 632–45, 1989.
112. BECHER, P.F.; SUN, E.Y.; PLUCKNETT, K.P.; ALEXANDER, K.B.; HSUEH, C.H.; LIN, H.T.. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: I, effect of grain shape and size. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, p. 2821–30, 1998.




113. LEE, W.H.; KIM, H.E.; CHO, S.J. Microstructural evolution of gas-pressure sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  as a sintering aid. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 10, p. 2737–40, 1997.
114. LOU, V. K.; MITCHELL, T.E.; HEUER, A. H.. Graphical Displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and Their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 68, p. 49, 1985.
115. CHOI, H. J.; LEE, J.G.; KIM, Y.W. High temperature strength and oxidation behaviour of hot pressed silicon nitride-disilicate ceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 1937–1942, 1997.
116. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; HILLMAN, D. H. "Introduction to Ceramics." Second Edition. **John Wiley & Sons**, N. York, p. 448-515, 1976.
117. KINGERY, W. D.. Sintering from Prehistoric Times to the Present. **Solid State Phenomena**, v. 25-26, p. 1-10, 1992.
118. WEISS, J.; KAYSSER, W.A.. Liquid phase sintering. In: Progress in nitrogen ceramics. Riley, R. (Ed.), **Martinus Pubhshers**, Boston, MA, p. 169-186, 1983.
119. SILVERSTEIN, T. P. Polarity, miscibility and surface tension of liquids, **J. Chem. Edu.**, v. 70, p. 253, 1993.
120. SHAW, D. J., Introdução à Química de Coloides e Superfícies; Editora Edgard Blucher / **Edusp**, 1ª Ed., 1975, S.P.
121. W. D. KINGERY, Introduction to Ceramics, **John Wiley & Sons**, New York, p. 386–392, 1960.
122. M.W. BARSOUM, Fundamentals of Ceramics, **McGraw-Hill**, Singapore (1997) p. 334.
123. GRESKOVI, C.; LAY, K.W. Grain-growth in very porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 2, p. 142–146, 1972.
124. MONCEAU, D.; PETOT, C.; PETOTERVAS, G.; FRASER, J.W.; GRAHAM, M.J.; SPROULE, G.I. Surface segregation and morphology of Mg-doped alpha-alumina powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 9, p. 851–858, 1995.
125. GUEDES E SILVA, C. C.; HIGA, O.Z.; BRESSIANI, J.C. Cytotoxic evaluation of silicon nitride based ceramics. **Mater.Sci.Eng. C**, v. 24, p. 643–646, 2004.
126. AMARAL, M.; LOPES, M.A.; SANTOS, J.D.; SILVA, R.F. Wettability and surface charge of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -bioglass composites in contact with simulated physiological liquids. **Biomaterials**, v.23, p. 4123–29, 2002.
127. GUEDES E SILVA, C.C.; KÖNIGJR, B.; CARBONARI, M.J., YOSHIMOTO, M.; ALLEGRI NIJR. S.; BRESSIANI, J.C. Bone growth around silicon nitride implants. Anevaluationby scanning electron microscopy. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1339–41, 2008.
128. HNATKO, M., LENCES.; COPAN, P.; BIROSOVÁ, L.; MATEJOV, P.; JANTOVÁ, S. Synthesis, characterizations and in vitro assessment of the cytotoxicity and genotoxicity of novel silicon nitride-based porous ceramics. **Materials Sciences and Applications**, v. 4, p. 407–18, 2013.

129. YAO, D. X.; ZENG, Y.P., ZUO; K.H.; JIANG, D. L. Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics prepared via nitridation of Si powder with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> filler and postsintering. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 1, p 1–7, 2010.
130. XU, J.; ZHU, D.; LUO, F.; ZHOU, W.; LI, P. Dielectric properties of porous reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with controlled porosity and pore size. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 24, p. 207-210, 2008.
131. BUCCIOTTI, F.; MAZZOCCHI, M. and A. BELLOSI. Perspectives of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN ceramic composite as a biomaterial and manufacturing of complex-shaped implantable devices by electrical discharge machining (EDM). **Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics**, v. 8, p. 28-32, 2010.
132. MAZZOCCHI, M.; BELLOSI, A. On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implantans. Part I: Processing, microstructure, mechanical properties, cytotoxicity. **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v. 19, p. 2881–87, 2008.
133. GUEDES e SILVA, C.C. Estudo de Sinterização de Nitreto de Silício com Adições dos Óxidos de Lantânio, Gadolínio e Alumínio. São Paulo: 2000. Dissertação (Mestrado) - **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP**.
134. DOREMUS, R.H. Review - Bioceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 285–97, 1992.
135. ANDERSON, J.M.; RODRIGUEZ, A.; CHANG, D.T. Foreign body reaction to biomaterials. *Semin. Immunol. Philadelphia*, v. 20, n. 2, p. 86–100, 2008.
136. KUE, R.; SOHRABI, A.; NAGLE, D.; FRONDOZA, C.; HUNGERFORD, D. Enhanced proliferation and osteocalcin production by human osteoblast-like MG63 cells on silicon nitride ceramic discs. **Biomaterials**, v. 20, p.1195–201, 1999.
137. CAPPI, B.; NEUSS, S.; SALBER, J.; TELLE, R.; KNÜCHEL, R.; FISCHER, H. Cytocompatibility of high strength non-oxide ceramics. **J. Biomed. Mater. Res. A**, v. 93, p. 67–76, 2010.
138. HOWLETT, C.R.; MCCARTNEY, E.; CHING, W. The effect of silicon nitride ceramic on rabbit skeletal cells and tissue. An in vitro and in vivo investigation. **Clin OrthopRelat Res**, v. 244, p. 293–304, 1989.
139. FRAJKOROVÁ, F.; BODISOVÁ, K.; BOHÁČ, M.; BARTONÍCKOVÁ, E.; SEDLÁČEK, J. Preparation and characterisation of porous composite biomaterials based on silicon nitride and bioglass. **Ceramics International**, v. 41, p. 9770–78, 2015.
140. MAZZOCCHI, M.; GARDINI, D.; TRAVERSOP. L.; FAGA, M. G.; BELLOSI, A. On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implantans. Part II: Chemical stability and wear resistance in Body Environment. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, p. 2889–01, 2008.
141. CAPUCCINI, C.; TORRICELLI, P.; BOANINI, E.; GAZZANO, M.; GIARDINO, R.; BIGI, A. Interaction of Sr-doped hydroxyapatite nanocrystals with osteoclast and osteoblast-like cells. **J. Biomed. Mater. Res. A**, v. 89, p. 594–600, 2009.

142. LANGER, R.; VACANTI, J. P. Tissue engineering. **Science**, v. 260, p. 920–926, 1993.
143. CIMA, L.G.; VACANTI, J.P.; VACANTI, C.; INGBER, D.; MOONEY, D.; LANGER, R. Tissue engineering by cell transplantation using degradable polymer substrates. **J. Biomech. Eng.**,v.. 113, p. 143–151, 1991.
144. HUTMACHER, D. Scaffold design and fabrication technologies for engineering tissues: state of the art and future perspectives. **J. Biomater. Sci. Polym.**, v. 12, p. 107–124, 1991.
145. DUBAS, S. T.; KUMLANGDUDSANA, P.; POTIYARA, P. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers. **Colloid Surf. A**, v.289, p. 105–109, 2006.
146. GREENSPAN, D.C.; ZHONG, J.P.; LA TORRE, G.P. *Effect of surface area to volume ratio on 1, in vitro surface reactions of bioactive glass particulates.***Bioceramics**, v.7, edited by Ö. H. Andersson and Yliurpo, Turku, p.55–60, 1994.
147. CARLISLE E. Essentiality and function of silicon. In: Biochemistry of silicon and related problems. In: Proceedings of the **40th Nobel Symposium**; Lidingö, Sweden, 1977.
148. SCHWARZ, K.; MILNE, D. Growth-promoting effects of silicon in rats.**Nature**,v. 239, p.333, 1972.
149. SCHWARZ, K. Significance and functions of silicon in warm-blooded animals. In: Biochemistry of silicon and related problems. In: Proceedings of the **40th Nobel Symposium**,Lidingö, Sweden; 1977.
150. KOKUBO, T.; KUSHITAMI, H.; SAKKA, S.; KITSUGI, T.;YAMAMURO, T. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. **J. Biomed. Mater. Res.**, v. 24, p.721–34, 1990.
151. CARLISLE, E.M. Silicon an essential element for the chick. **Science** (Wash DC),v. 178, p. 619–21, 1972.
152. CARLISLE, E.M.. Silicon: a possible factor in bone calcification. **Science**, v. 167, p. 179–80,1970.
153. MARIE, P.J.; AMMANN,P.;, BOIVIN, G.; REY, C. Mechanisms of action and therapeutic potential of strontium in bone. **Calcified Tissue Int.**, v.69. p.121–129, 2001.
154. PORS, N.S. **The biological role of strontium. Bone**, v.35, p. 583–588, 2004.
155. XIN, Y.C.; JIANG, J.; HUO, K.F.; HU, T.; CHU, P.K. Bioactive SrTiO<sub>3</sub> nanotube arrays: strontium delivery platform on Ti-based osteoporotic bone implants. **ACS Nano**;v. 3, p. 3228–34, 2009.
156. BONNELYE, E.; CHABADEL, A.; SALTEL, F.; JURDIC, P. Dual effect of strontium ranelate: Stimulation of osteoblast differentiation and inhibition of osteoclast formation and resorption in vitro. **Bone**; v.42: p. 129–138, 2008.
157. RUPP, M. E.; FITZGERALD, T.; MARION, N.; HELGET, V.; PUUMALA, S.; ANDERSON, J.R.; FEY, P.D. Effect of silver-coated urinary catheters: efficacy, cost-effectiveness, and antimicrobial resistance. **Am. J. Infect. Control**, v. 32, p. 445–450, 2004.

158. MARIE, P.J.; AMMANN, P.; BOIVIN, G.; REY, C. Mechanisms of action and therapeutic potential of strontium in bone. **Calcif. Tissue Int.**, Lyon, v. 69, p. 121–129, 2001.
159. GRYPAS, M.D.; MARIE, P.J. Effects of low doses of strontium on bone quality and quantity in rats. **Bone**, v. 11, p. 313–319, 1990.
160. YUAN-FEI, F.; DE-MIN, C. Influence of Sr<sup>2+</sup> on strontium substituted hydroxyapatite's (Sr-Hap). **J. Oral Tissue Eng.**, v.2, n. 2, p.76–80, 2005.
161. BUEHLER, J.; CHAPPUIS P.; SAFFAR J.L.; TSOUDEROS Y.; VIGNERY A.. Strontium ranelate inhibits bone resorption whilst maintaining bone formation in alveolar bone in monkeys. **Bone**, v. 29, p. 176-9, 2001.
162. KIM, H.W. YANYAN, DU; YIPING, LU; TONGMIN, WANG; TINGJU, LI; GUOLIANG, ZHANG. Strontium substituted calcium phosphate biphasic ceramics obtained by powder precipitation. **School of Materials science and Engineering**, p. 1129–34, 2004.
163. BONNET, J.P. D.; SU, Y.; TSOUDEROS, Y. R. B. **J. Bone Miner. Res.**, v. 7, p. 306. 1992.
164. KARLSSON, K.H.; FROBERG K.; RINGBOM, T. A structural approach to bone adhering of bioactive glasses. **J Non-Crystalline Solids**, v. 72, p. 69–72, 1989.
165. LOPEZ-NORIEGA, A.; ARCOS, D.; IZQUIERDO-BARBA, I.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI O.; VALLET.R.M. Ordered mesoporous bioactive glasses for bone tissue regeneration. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 3137–44, 2006.
166. BOSETTI, M.; CANNAS, M. The effect of bioactive glasses on bone marrow stromal cells differentiation. **Biomaterials**, v. 26, p. 3873–79, 2005.
167. REGINSTER, J.Y. *Strontium ranelate in osteoporosis*. **Curr. Pharm. Design**, v. 8, 1907–1916, 2002.
168. BUEHLER, J.; CHAPPUIS, P.; SAFFAR, J.L.; TSOUDEROS, Y.; VIGNERY, A. Strontium ranelate inhibits bone resorption while maintaining bone formation in alveolar bone in monkeys (Macaca fascicularis). **Bone**, v. 29, p. 76–79, 2001.
169. ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 64, p. 533–542, 1981.
170. CHANTIKUL, P.; ANSTIS, G.R.; LAWN, B.R.; MARSHALL, B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v. 64, p. 539–543, 1981.
171. ISO 23317. Implants for Surgery: In Vitro Evaluation for Apatite-Forming Ability of Implant Materials, **International Organization for Standardization**: Geneva, Switzerland, 2007.
172. ISO 10993-1. Biological evaluation of medical devices — Part 1: Evaluation and testing within a risk management process, **International Organization for Standardization**: Geneva, Switzerland, 2009.
173. FISHER, R. A.; YATES, F. Statistical tables for biological, agricultural and medical research. **Edinburgh: Oliver and Boyd**, 1938.

174. O'SULLIVAN, C.; O'HARE, P.; O'LEARY, N.D.; CREAN, A.M.; RYAN, K., DOBSON AD, O'NEILL L. Deposition of substituted apatites with anticolonizing properties onto titanium surfaces using a novel blasting process. ***J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.***; v. 95, p. 141–149, 2004.



**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 e Inovação.**

