



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

**Obtenção e caracterização de nitreto de silício com microestrutura
macroporosa para aplicação biomédica**

GUILHERME DE CASTRO BARRAVIERA

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

**Orientadora:
Profa. Dra. Cecília Chaves Guedes e Silva**

**São Paulo
2023**

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

**Obtenção e caracterização de nitreto de silício com microestrutura
macroporosa para aplicação biomédica**

Versão Corrigida

Versão Original Disponível no IPEN

GUILHERME DE CASTRO BARRAVIERA

**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
2023**

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro e mais importante agradecimento é para minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Cecília Chaves Guedes e Silva, que me aceitou em seu grupo e se dedicou para garantir que cada um dos envolvidos no projeto tivesse as condições necessárias para desenvolvê-lo.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Multifuncionais, pelos ótimos debates de ideias, pelo companheirismo no laboratório e nas disciplinas.

Ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho do Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo (IGC/USP) pela realização das análises de difração de raios X, pelos refinamentos de Rietveld e pelas valorosas discussões que ajudaram imensamente no aprimoramento de meu conhecimento sobre o tema e me auxiliou muito na interpretação dos dados.

Agradeço também ao Dr. Luis Antônio Genova por disponibilizar o equipamento de *freeze dryer* para que pudesse continuar meu trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do CCTM pela utilização do microscópio eletrônico de varredura. Ao MSc. Thiago S. Ferreira pela grande ajuda na utilização dos fornos e retífica e pelas excelentes discussões que me ajudaram a aprimorar o trabalho. Ao MSc. Mariano Castagnet pelo auxílio na execução e análise dos dados dos ensaios mecânicos. Ao MSc. Olandir Correa pela ajuda na realização das análises de termogravimetria.

Ao Laboratório de Produção de Fontes para Radioterapia, o qual forneceu o equipamento e o suporte para realização das análises de potencial zeta.

Ao Laboratório de Biomateriais Poliméricos e Nanotheranóstica por disponibilizar o equipamento para realização dos testes reológicos, assim como ao bolsista MSc. Murilo Vigilato Rodrigues pelo suporte na utilização do reômetro.

Ao Dr. Eguiberto Galego e Dra. Marilene Moretti Sena pelas análises de granulometria e fluorescência de raios X.

À Dra. Ivana Conte Cosentino pelas análises de área de superfície específica e porosidade.

Ao Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e à Universidade de São Paulo (USP), pela infraestrutura cedida e pela oportunidade de adquirir conhecimento.

À CAPES pelo apoio financeiro (Processo: 88887.513806/2020-00).

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

BARRAVIERA, G. C. **Obtenção e caracterização de nitreto de silício com microestrutura macroporosa para aplicação biomédica**. 2023. 72 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Cerâmicas porosas de nitreto de silício obtidas por processamento coloidal são bastante promissoras em aplicações na área médica, pela sua possibilidade de combinação de propriedades mecânicas e biológicas similares as do osso. Dessa forma, esse trabalho visa obter cerâmicas de nitreto de silício porosas e bioativas para preenchimentos ósseos. Para tanto, utilizaram-se cálcia e sílica como aditivos de sinterização, além de gelatina como agente de conformação para o processamento por *gelcasting*. Medidas de potencial zeta de suspensões contendo Si_3N_4 , CaCO_3 (utilizado como precursor do CaO) e SiO_2 foram realizadas, considerando diferentes valores de pH (8 a 12) e concentrações de dispersante (0,5 a 2 % em massa). Além disso, avaliou-se o comportamento das suspensões contendo lauril sulfato de sódio, utilizado como espumante para formação de porosidade. Ainda, amostras foram preparadas utilizando diferentes teores de gelatina, diferentes temperaturas de sinterização e, também, utilizando pós de nitreto de silício calcinado e não calcinado. Assim, as amostras foram analisadas quanto a sua densidade, propriedades mecânicas e, para a análise da microestrutura, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X. Os resultados mostraram que pH alcalino, próximo a 10,5 e a adição de 2% (em massa) do dispersante poliacrilato de amônio promoveram maior estabilidade e condições de dispersão. Observou-se, ainda, que a concentração micelar crítica do espumante foi de 0,2% em massa, indicando a quantidade ideal de lauril sulfato de sódio a ser utilizada. Notou-se que temperaturas inferiores a 1600 °C não promoveram uma total transformação $\alpha \rightarrow \beta$. Além disso, temperaturas mais altas comprometeram a microporosidade do material, tornando as paredes dos poros mais densas. A microestrutura obtida caracterizou-se por grãos alongados de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, contendo rosenhahnita como fase secundária. A partir das condições experimentais adotadas, foi possível obter amostras com poros interconectados e com porosidade acima de 60 %. Os ensaios mecânicos mostraram que as amostras sinterizadas entre 1450 e 1600°C apresentaram bons resultados de resistência à compressão, comparando com o osso cortical, sendo que temperaturas maiores provocaram um aumento da mesma. Ainda, os materiais produzidos com pó previamente calcinado apresentaram microestrutura com grande quantidade de poros isolados. Isso demonstra que os materiais obtidos, com o pó não calcinado, são promissores para aplicações como implantes osteocondutivos.

Palavras-chave: nitreto de silício, *gelcasting*, implantes osteocondutivos.

ABSTRACT

BARRAVIERA, G. C. *Obtaining and characterization silicon nitride with macroporous microstructure for biomedical application*. 2023. 72 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Porous silicon nitride ceramics obtained by colloidal processing are very promising in medical applications, due to their possibility of combining mechanical and biological properties similar to bone. Thus, this work aims to obtain porous and bioactive silicon nitride ceramics for bone replacement. For this purpose, calcia and silica were used as sintering additives, in addition to gelatin as a crosslinking agent for processing by gelcasting. For this purpose, zeta potential measurements of Si_3N_4 suspension containing CaCO_3 (used as a CaO precursor) and SiO_2 were carried out, considering different pH values (8 to 12) and dispersant concentrations (0.5 to 2 % wt.%). In addition, the suspensions behavior containing sodium lauryl sulfate, used as a foaming agent for porosity formation, was evaluated. Also, samples were prepared using different gelatin contents, sintering temperatures and calcined and non-calcined powders. Thus, the samples were analyzed for their density, mechanical properties and microstructure, using scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results showed that an alkaline pH, close to 10.5, and the addition of 2 wt.% ammonium polyacrylate dispersant promoted greater stability and dispersion conditions. It was also observed that the critical micellar concentration of the former pore agent was 0.2 wt.%, indicating the ideal amount of sodium lauryl sulfate to be used. It was noted that temperatures below 1600 °C did not promote a complete $\alpha \rightarrow \beta$ transformation. In addition, higher temperatures compromised the material porosity, generating denser pore walls. The microstructure obtained was characterized by β - Si_3N_4 elongated grains, containing rosenhahnite as a secondary crystalline phase. From the adopted experimental conditions, it was possible to obtain samples with interconnected pores with porosity above 60%. Mechanical tests show that samples sintered between 1450 and 1600 °C had good results in terms of compressive strength, compared to cortical bone, since higher temperatures caused increased compressive strength. Furthermore, the materials produced with previously calcined powder showed an undesirable microstructure, with a large number of isolated pores. This demonstrates that the materials obtained from non-calcined powder are promising for applications as osteoconductive implants.

Keywords: silicon nitride, gelcasting, osteoconductive implants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de diferentes formas e tamanhos de poros: (a) e (b) poros fechados; (c) poro aberto; (d) rugosidade da superfície; (e) e (f) poros abertos interconectados.	7
Figura 2 - Diagrama de classificação dos materiais porosos.	8
Figura 3 - Esquema ilustrando processamentos de cerâmicas porosas. .	12
Figura 4 - a) Arranjo tetraédrico das ligações covalentes Si-N do nitreto de silício; b) célula unitária do nitreto de silício	16
Figura 5 - Fluxograma da metodologia utilizada para preparação da suspensão cerâmica.	25
Figura 6 - Distribuição granulométrica do pó de nitreto de silício mais aditivos.	31
Figura 7 - Micrografias do pó (a) sem passar pelo processo de calcinação e (b) após processo de calcinação.....	32
Figura 8 - Influência do pH nos valores de potencial zeta para os pós de Si ₃ N ₄ , SiO ₂ e CaCO ₃	34
Figura 9 - Influência do pH nos valores de potencial zeta para o pó, dosado e misturado, de Si ₃ N ₄ , SiO ₂ e CaCO ₃ , com diferentes concentrações de dispersante.....	34
Figura 10 - Influência do agente espumante nos valores de potencial zeta da suspensão de Si ₃ N ₄	35
Figura 11 - Relação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento com diferentes teores de dispersante em massa.	36
Figura 12 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, comparando amostras contendo diferentes teores de gelatina.....	38
Figura 13 - Análise termogravimétrica de gelatina em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera de ar sintético.	39
Figura 14 - Difrátogramas de raios X das amostras com 5% e 7% em massa de gelatina em seu processamento sinterizadas a 1815 °C por 1 hora, sendo a de 5% realizada tanto no interior da amostra quanto na superfície. β-Si ₃ N ₄ (β); Rosenhahnita (R).	42
Figura 15 - Difrátograma de raios X das amostras que utilizaram 5% em massa de gelatina durante o processamento e foram sinterizadas em 1450 °C, 1550 °C, 1600 °C, 1650 °C e 1700 °C por 1 hora, sendo algumas processadas com pó previamente calcinado e outras não.....	43
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra não calcinadas, com 5% de gelatina, sinterizada a temperatura de 1815°C, indicando os poros interconectados por meio de setas, sendo: (a e c) superfície; (b e d) interior. .	45
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras não calcinadas, contendo 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1450°C, b) 1650°C	46
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras não calcinadas, contendo 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1450°C, b) 1550°C, c) 1600°C, d) 1650°C, e) 1700°C, f) 1815°C.	47
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras não calcinadas, com 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1450°C, b) 1550°C, c) 1600°C, d) 1650°C, e) 1700°C, f) 1815°C.....	48

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras produzidas com pó previamente calcinado, contendo 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1550°C, b) 1550°C, c) 1600°C, d) 1600°C, e) 1650°C, f) 1650°C. 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações para biomateriais de diferentes composições.....	2
Tabela 2 - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho, segundo a IUPAC.....	8
Tabela 3 - Propriedades mecânicas do osso cortical e esponjoso	10
Tabela 4 - Mensurações padrões de propriedades do Si ₃ N ₄ em decorrência do método utilizado para sua produção.	17
Tabela 5 - Comparação das propriedades do Si ₃ N ₄ com zircônia (ZrO ₂) e alumina (Al ₂ O ₃).....	18
Tabela 6 - Variação das propriedades do nitreto de silício em função da técnica de sinterização empregada.....	23
Tabela 7 - Determinação do teor de impureza, em % em massa, contido nos pós de partida.....	30
Tabela 8 - Distribuição do percentual de partículas por faixa de tamanho realizada por análise de imagem das microscopias eletrônicas de varredura..	33
Tabela 9 - Densidade a verde das amostras contendo diferentes teores de gelatina em massa.	40
Tabela 10 - Densidade e porosidade aparente das amostras contendo 5 e 7 % em massa de gelatina, após sinterização em temperatura distintas.	40
Tabela 11 - Análise quantitativa das fases cristalinas identificadas das amostras com 5 % em massa de gelatina e sinterizadas em 1550°C, 1600°C e 1650°C por 1 hora, sendo algumas processadas com pó previamente calcinado e outras não.	44
Tabela 12 - Diâmetro médio e índice de circunferência dos poros apresentados nas amostras, produzidas com pó submetido e não submetido ao processo de calcinação, contendo 5% em massa de gelatina e sinterizadas em temperaturas distintas.	50
Tabela 13 - Resistência à compressão das amostras sinterizadas em temperaturas distintas, utilizando pó calcinado e não calcinado.....	51

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Biocerâmicas	5
3.1.1	Biocerâmicas porosas.....	6
3.1.2	Scaffolds	9
3.1.3	Obtenção de cerâmicas porosas.....	11
3.1.4	Processamento Coloidal	14
3.2	Nitreto de silício	15
3.2.1	Nitreto de Silício na biomedicina	18
3.2.2	Sinterização	21
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1	Materiais e reagentes empregados	24
4.2	Preparação da composição	24
4.3	Potencial zeta	24
4.4	Estudos reológicos	25
4.5	Análise dos pós de partida	26
4.6	Análise termogravimétrica da gelatina	27
4.7	Preparação das amostras	27
4.8	Densidade	28
4.9	Difratometria de raios X	28
4.10	Microscopia eletrônica de varredura	28
4.11	Ensaio de resistência à compressão	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Análise dos pós de partida	30
5.2	Potencial zeta	33
5.3	Estudos reológicos	36
5.4	Análise termogravimétrica da gelatina	39
5.5	Densidade	40
5.6	Difratometria de raios X	42
5.7	Microscopia eletrônica de varredura	44
5.8	Ensaio de resistência à compressão	51
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	1

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados do *World Population Ageing*, em uma revisão publicada em 2020, a população mundial com mais de 65 anos aumentou em 703 milhões em comparação com os anos anteriores, sendo que o número deve dobrar para 1,5 bilhão até 2050. O aumento seria de 16%, sendo significativamente maior do que o registrado entre 1990 e 2019, quando a taxa de crescimento foi de 9%. Com isso, mostra-se necessário que os países se adaptem ao envelhecimento mais rápido de sua população, em locais mais desenvolvidos e também naqueles com níveis de renda mais baixos. Para isso, desenvolvimento das áreas de saúde pública e da tecnologia médica podem melhorar as condições de vida e permitir que as pessoas vivam mais e com mais saúde (NATIONS, 2020).

Diante disso, muitos progressos têm sido alcançados na medicina devido à utilização de biomateriais para diversos tratamentos, como em doenças crônicas, acidentes traumáticos, reconstruções cirúrgicas, ou outros problemas de saúde. No decorrer da história, inúmeras descobertas foram concretizadas no desenvolvimento desses materiais, em especial na área de engenharia de tecidos (TODROS; TODESCO; BAGNO, 2021).

A primeira geração dos biomateriais começou a ser estudada e aprimorada entre os anos 1960 e 1970. Os produtos gerados eram desenvolvidos com intuito de equilibrar as propriedades físicas e mecânicas, reduzindo a toxicidade ao mínimo possível. Após alguns anos, novas propriedades foram agregadas aos dispositivos, como a capacidade de ser absorvível pelo corpo e a bioatividade. Assim, estes novos produtos foram rotulados como de segunda geração. Posteriormente, a terceira geração foi desenvolvida, acrescentando-se a habilidade de estimular a resposta celular específica para regeneração de tecidos vivos (KUMAR; HAN, 2017).

Atualmente, embora haja divergências na definição de biomateriais, é possível defini-los como sendo: dispositivos, de origem sintética ou natural, que ao entrarem em contato com sistemas biológicos, empreendem atividade em aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). Assim sendo, a aplicação de biomateriais é restringida por algumas propriedades que devem possuir (CAO; WANG, 2009), como:

- Incapacidade de desencadear ações inflamatórias ou tóxicas *in vivo*;
- Caso haja degradação do material, seus resíduos gerados devem ser de fácil metabolismo e liberação pelo organismo, sem apresentarem toxicidade.

Os materiais utilizados para estes propósitos podem ser metálicos, poliméricos, cerâmicos ou compósitos. As aplicações são diversas para todos estes materiais, como pode ser visto pela Tabela 1 (RATNER et al., 2020).

Tabela 1 - Aplicações para biomateriais de diferentes composições

Aplicação	Tipos de materiais utilizados
Cimento ósseo	Poli (metacrilato de metila)
Tecido ósseo	Cerâmicas bioativas;
Implantes dentários	Compósitos (polímero/cerâmica)
	Titânio, alumina, aço inoxidável, polietileno
Órgãos	Poliuretano (coração artificial); Poliacrilonitrila (rim artificial)
Substituição de articulações (joelho, quadril)	Titânio, liga Ti – Al – V, aço inoxidável

Fonte: RATNER et al., 2020

Para uma aplicação clínica adequada, em termos de propriedades físicas e mecânicas, a seleção correta do biomaterial utilizado é essencial. Para isso, deve-se atentar para as classificações específicas de cada material, sendo elas (FACCIO, 2021):

- Quanto a sua origem (biológica ou sintética);
- Quanto a sua resposta ao organismo (bioinerte, bioreabsorvível ou bioativo);
- Quanto ao mecanismo de ação (osteoindutores ou osteocondutores);
- Quanto ao tipo de aplicação;
- Quanto às demais características do material.

As cerâmicas que agem como biomateriais são denominadas biocerâmicas e dentre suas aplicações mais comuns está a liberação de fármacos e a reconstrução de partes do corpo que se encontram doentes, desgastadas ou danificadas. Elas podem ser produzidas por meio de diversos tipos de materiais, com uma grande variedade de formas, fases e utilidades (HENCH; WILSON, 1999). Dependendo de como o material interage com o meio após sua implementação, pode-se classificar as biocerâmicas como bioinertes, bioativas, reabsorvíveis (PUNJ; SINGH; SINGH, 2021).

Os estudos envolvendo diferentes composições de biocerâmicas são numerosos, porém diversos não chegam a serem testados em seres humanos, devido aos requisitos para testes clínicos. Para isso, o produto deve apresentar simultaneamente uma interface estável com o tecido adjacente e um comportamento mecânico semelhante ao tecido que será substituído. Apesar disso, alguns dos implantes ainda falham durante o período funcional. As maiores causas para a falha destes são: desgaste, infecções, afrouxamento, incompatibilidade de módulo elástico com o osso substituído e baixa resistência mecânica (HENCH; WILSON, 1999; SHEKHAWAT et al., 2021).

Um dos compostos que apresenta um grande potencial para ser aplicado como biocerâmica é o nitreto de silício, principalmente pela sua combinação de propriedades mecânicas e resposta biológica, fundamental para o bom desempenho de implantes estruturais. (BODISOVA et al., 2013). Embora o nitreto de silício venha

sendo estudado para aplicações biomédicas na sua forma densa, sua utilização na forma porosa é particularmente importante por estimularem a angiogênese. Além disso, estudos realizados com nitreto de silício poroso indicam que é aplicável para implantes que requerem fixação diretamente no osso (PRECNEROVÁ et al., 2015).

Diversas técnicas podem ser utilizadas para produção de biocerâmicas porosas, dentre elas destaca-se o *gelcasting*. Este método possui diversas vantagens, como poder ser utilizado em escala industrial e com a comodidade de produzir peças de cerâmicas tecnológicas com formato próximo ao final, possibilitando diversas geometrias e baixo custo, quando comparado a outras técnicas, como injeção e extrusão (OMATETE; JANNEY; NUNN, 1997; CHEN et al., 2022). Assim, o presente trabalho visa obter cerâmicas porosas de nitreto de silício por meio da técnica de *gelcasting* de espuma, com o intuito de formar estrutura com poros de tamanho e forma adequados para uso como *scaffold*.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi obter cerâmicas de nitrato de silício bioativas e com uma boa combinação de porosidade (tamanho de poros e interconectividade) e propriedades mecânicas, para utilização como reparador ósseo. Para tanto, utilizou-se cálcia e sílica como aditivos de sinterização, além de gelatina como agente de conformação para o processamento por *gelcasting*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biocerâmicas

Os materiais cerâmicos podem ser definidos como sendo compostos inorgânicos, não-metálicos, tipicamente duros e frágeis, tendo a característica de possuírem ligações iônicas e/ou covalentes entre elementos metálicos e não metálicos. Além disso, de forma geral, possuem propriedades bastante interessantes, como estabilidade química e térmica, biocompatibilidade, baixa condutividade térmica e elétrica e elevado ponto de fusão. A união destas características gera um material adequado para aplicações biomédicas. Assim, uma cerâmica que é utilizada para estes fins, é denominada biocerâmica (HENCH, 1998; GIL; FERREIRA, 2006; CALLISTER, 2014).

Além disso, dependendo de como o componente se comporta em contato com o meio fisiológico, a biocerâmica pode ser classificada como bioinerte (alumina, zircônia), bioativa (biovidro, HA) ou reabsorvível (fosfato de cálcio) (EISEBARTH, 2007).

Os materiais cerâmicos bioinertes são aqueles que apresentam estabilidade química, ou seja, quando em contato com o meio fisiológico, não apresentam mudanças significativas ao tecido, sendo apenas perceptível uma fina camada de tecido fibroso que envolve o material. Sua utilização é voltada para aplicações que necessitam suportar cargas, como componentes de implantes de joelhos e de quadril (CORRADO, 2017).

Já as cerâmicas bioativas apresentam uma interação mais complexa ao serem submetidas ao meio fisiológico. Por possuírem uma superfície mais reativa, induzem respostas específicas em sua interface, gerando ligações com os minerais do tecido adjacente, em função da semelhança entre suas composições químicas. Um exemplo amplamente conhecido é o caso do fosfato de cálcio, o qual possui a capacidade de liberar íons que induzem a nucleação de hidroxiapatita carbonatada (HA), cuja forte interação com o osso e o material inserido promove uma boa adesão e propagação celular, favorecendo a regeneração óssea. A presença desta camada é comum para todos os materiais utilizados em implantes deste tipo, podendo servir como parâmetro indicativo da bioatividade do material. Porém, apesar de suas excelentes características de reatividade *in vivo*, suas aplicações são limitadas devido a sua baixa tenacidade à fratura e baixa resistência mecânica (EISEBARTH, 2007; VANDERSCHOOT, 2002; VALLET-REGI, 2004).

Analogamente, as cerâmicas reabsorvíveis restauram o tecido vivo, acrescentando ao fato de serem lentamente substituídas por ele. A porosidade das estruturas é um parâmetro bastante importante neste caso, podendo gerar diferentes resultados nas propriedades mecânicas e também na capacidade de regeneração dos tecidos, sendo possível ainda otimizar estas propriedades com a inclusão de aditivos no interior dos poros (VON RECUM; VALLET-SVERIGE, 2010; SALINAS; VALLET-REGI, 2013).

Assim, independentemente de sua classificação, algumas aplicações das biocerâmicas são o transporte de fármacos e a confecção de implantes e próteses para substituição óssea, a qual será dada ênfase neste estudo. Para isso, propriedades como osteocondução e osteoindução são importantes. A osteoindução se caracteriza pela capacidade de induzir a formação de tecido ósseo em sua

superfície, quando em contato com o ambiente fisiológico adequado. Já a osteocondução é a capacidade que o material possui de apresentar compatibilidade biológica com o meio para permitir que o tecido ósseo migre pela superfície do material, mas não estimula a geração dos tecidos ósseos pelas células osteogênicas. Ambos fenômenos podem ocorrer simultaneamente ou separadamente, dependendo do material utilizado para o implante (MONTAZERIAN et al., 2022; FERNANDES, 2015).

Ainda, há outro parâmetro bastante importante ao considerar uma biocerâmica: a forma com que será produzida deve estar de acordo com seu propósito final. Dependendo das aplicações, as biocerâmicas são desenvolvidas em uma configuração densa (XU et al., 2019) ou porosa (FILIPPOV et al., 2020), ou ainda podem ser adicionados recobrimentos de substratos ou presença de segunda fase, no caso de compósitos (SHUAL et al., 2020).

3.1.1 Biocerâmicas porosas

Os materiais cerâmicos porosos têm gerado grande interesse nos estudos devido a suas propriedades de estabilidade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica, baixa densidade e, ainda, propriedades isolantes (CHEN et al., 2012). Suas possíveis aplicações são diversas, incluindo filtros (GU et al., 1999), catalisadores (RUIPING; WANG, 2014) e biomateriais (GAIN; SONG; LEE, 2006).

A grande maioria das cerâmicas é construída por meio do empacotamento de pequenas partículas e subsequente consolidação. Os microporos e nanoporos existentes entre estas partículas constituem uma rede interconectada envolvendo as partículas, sendo que o formato final da microestrutura porosa é dependente do arranjo inicial das partículas (formato, tamanho e forma de empacotamento) (SOUSA, 2015; LEE; CHIANG; TSAY, 1995).

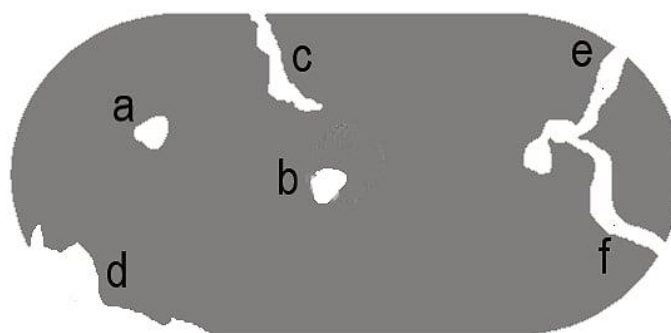
No ramo dos biomateriais, as biocerâmicas porosas se destacam em relação à sua forma densa, uma vez que a fixação dos implantes com os tecidos adjacentes é de natureza biológica, ocorrendo o crescimento de tecidos no interior dos poros do material, evitando o afrouxamento dos implantes. Além disso, as superfícies porosas colaboram com a redução do risco de *stress shielding*, fenômeno que é observado radiologicamente por meio de uma perda de massa óssea, causada pela falta de redistribuição de cargas e tensão no osso (ZHAO et al., 2022; RODRIGO; GARCIA, 2014).

Contudo, sabe-se que com o aumento da porosidade, as propriedades mecânicas tendem a decair exponencialmente, geralmente analisadas por meio do módulo de elasticidade em um ensaio de compressão. Estas propriedades, no caso das espumas cerâmicas de porosidade acima de 70% em volume, dependem tanto de características microestruturais do material base (densidade, módulo elástico, resistência mecânica e fluência) quanto das macroestruturais (densidade relativa, interconectividade e formato dos poros) (MEILEE et al., 2012).

Ainda, não basta o biomaterial apresentar poros para que seja considerado adequado para estas aplicações. Fatores como tamanho e formato dos poros são extremamente importantes para determinar como o componente irá responder aos estímulos, sejam mecânicos, térmicos ou químicos, aplicados sobre ele durante sua aplicação. Mediante estes fatores, desenvolveram-se diferentes classificações em relação às cerâmicas porosas (ROUQUEROLT, 1994; SING, 2004; KELLY, 2006).

Primeiramente, os poros presentes nas estruturas podem ser agrupados em abertos e fechados, externos ou internos, como observado na Figura 1. Os poros abertos são aqueles que possuem conexão com a superfície externa do material, sendo que eles podem ser isolados ou interligados (interconectados) entre si. Estes são mais desfavoráveis para a resistência mecânica da peça, visto que possibilitam o início de falhas estruturais. Já os poros fechados são aqueles que não possuem contato com a superfície externa, armazenando ar no interior da amostra, o que concede ao material um melhor isolamento, tanto térmico quanto elétrico (ROUQUEROLT, 1994; SING, 2004; KELLY, 2006; SOUSA, 2015).

Figura 1 - Representação de diferentes formas e tamanhos de poros: (a) e (b) poros fechados; (c) poro aberto; (d) rugosidade da superfície; (e) e (f) poros abertos interconectados.



Fonte: Adaptado de KELLY, 2006

Previamente à sinterização, a porosidade de um material cerâmico é representada, em sua maioria, por poros abertos. Porém, ao longo do processo de queima, a peça torna-se mais densa, gradativamente, com a eliminação de alguns poros e alguns poros abertos tornam-se fechados. Assim, a razão volumétrica de poros fechados tende a crescer inicialmente e próximo ao final da etapa de sinterização volta a diminuir. Estudos mostram que quando a cerâmica chega a um volume de 95% do valor teórico, o material torna-se impermeável a gases, sugerindo que os poros abertos foram eliminados completamente (ASMANI et al., 2001; GALDINO, 2003).

Outras classificações já apresentam divergências de opiniões entre alguns autores, como é o caso de faixas de tamanho dos poros. Porém, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) propõe uma classificação em macroporos, mesoporos e microporos representada na Tabela 2.

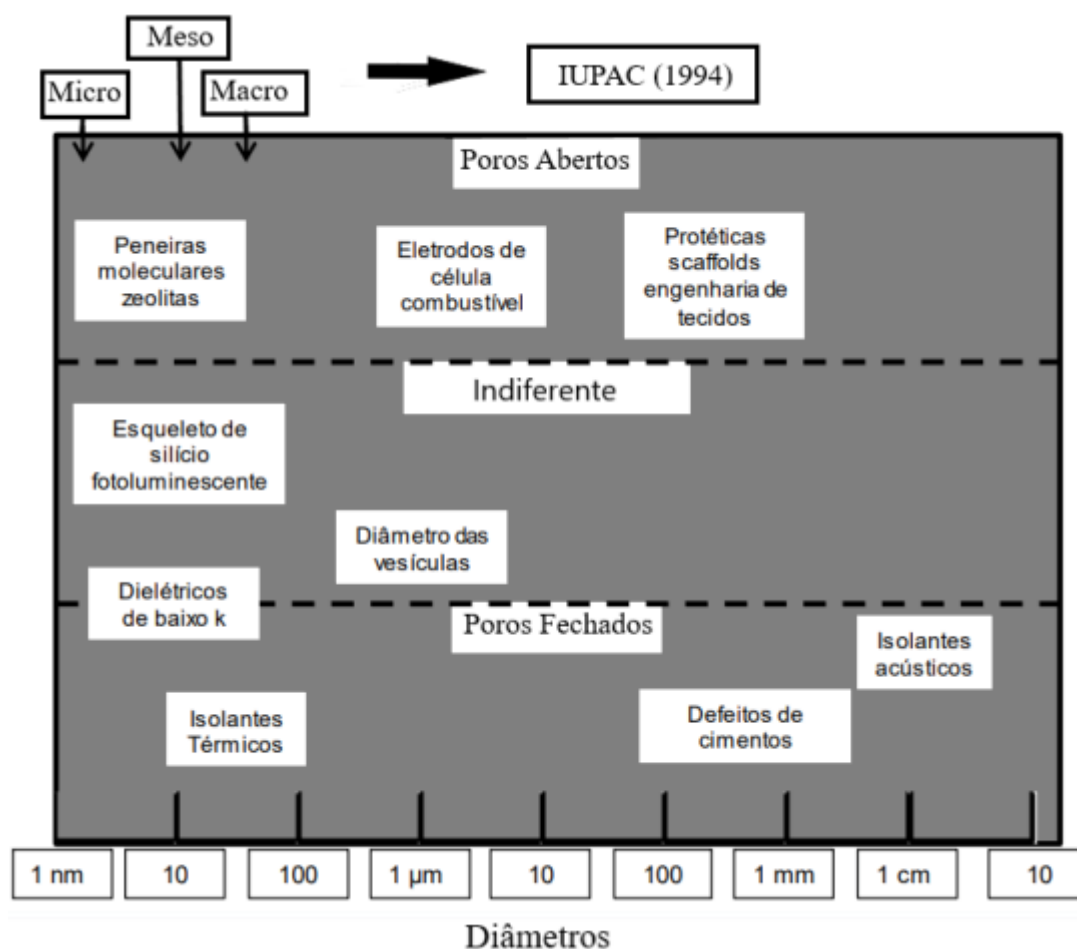
Tabela 2 - Classificação dos poros de acordo com seu tamanho, segundo a IUPAC.

Classificação	Tamanho do poro
Microporos	Diâmetro < 2nm
Mesoporos	2nm < Diâmetro < 50nm
Macroporos	Diâmetro > 50nm

Fonte: IUPAC

Assim sendo as possíveis aplicações das cerâmicas porosas são apresentadas na Figura 2, relacionando o tamanho, volume e interconectividade dos poros.

Figura 2 - Diagrama de classificação dos materiais porosos.



Fonte: Adaptado de KELLY, 2006

Além disso, outras duas classes das cerâmicas porosas foram distinguidas, considerando a interconectividade de seus poros, as cerâmicas reticuladas e as espumas cerâmicas. As reticuladas apresentam seus poros estruturados ordenada e simetricamente, já as espumas apresentam poros distribuídos de forma homogênea pela matriz. Assim, estas características possuem grande influência na determinação de propriedades do material, como a permeabilidade e condutividade térmica, sendo bastante importante na determinação de suas aplicações (ROUQUEROLT, 1994; SING, 2004; KELLY, 2006).

Assim, para a caracterização destes materiais, foram desenvolvidas diversas técnicas, como picnometria, adsorção de gás, medição por penetração de fluido e

calorimétricas, técnicas de ultrassom, entre outros, sendo a adsorção de gases e penetração de mercúrio as mais comumente utilizadas (SOUSA, 2015).

3.1.2 Scaffolds

A demanda clínica por biomateriais que pudessem ser aplicados em cirurgias incentivou pesquisas para desenvolver substitutos teciduais que fossem capacitados a estimular a restauração tecidual. Para tanto, diversas ferramentas estão disponíveis, com foco em três fundamentos básicos da engenharia de tecidos: (1) células, que são responsáveis principais nesse processo, à medida que formam novos tecidos e sintetizam ativamente a matriz extracelular, (2) biomateriais, os quais fornecem suporte tridimensional para a regeneração do tecido e (3) fatores físicos (por exemplo, estresse mecânico) e bioquímicos (fator de crescimento), os quais incentivam a recuperação dos tecidos (SILVA, J., 2021).

Nesse contexto, surge o conceito de *scaffolds*, estruturas porosas tridimensionais, com a finalidade de promover a reparação de um tecido danificado, devendo oferecer condições químicas e físicas para que ocorra sua colonização por células. Eles objetivam se assemelhar aos aspectos e propriedades do tecido base, gerando uma boa adesão e proliferação celular. Assim sendo, o crescimento e reconstrução do tecido lesionado é favorecido (MURPHY; KOHN; MOONEY, 2000). Em outras palavras, um *scaffold* pode ser definido como uma estrutura tridimensional sintética que permite a formação de tecido, fornecendo condições para que ocorra adesão e migração das células, além de garantir fluxo de fatores bioquímicos essenciais para a nutrição celular (ARMENTANO et al., 2010).

Estas estruturas podem ser categorizadas de acordo com sua natureza físico-química, podendo ser produzidas por uma matriz polimérica, cerâmica, metálica, ou ainda uma combinação entre estas. Além disso, pode ser um material sintético ou natural, a depender dos seus componentes (SILVA, J., 2021).

Tendo-se em vista a reconstrução do tecido ósseo, é imprescindível que o material substituto consiga exercer as mesmas funções do substituído, ao menos da melhor maneira possível. Como principais atribuições do tecido ósseo, pode-se citar a proteção dos órgãos internos, dar suporte estrutural para o corpo, regulação do pH do sangue e a manutenção dos níveis de nutrientes (sódio, fosfato e cálcio) para processos metabólicos. Para isso, o tecido ósseo é formado por duas partes distintas (BIRD; KIVELL; SKINNER, 2020):

- Osso trabecular ou esponjoso: Altamente poroso (entre 50% e 90% de porosidade), encontrado na região interna do osso.
- Osso cortical ou compacto: Denso (10% de porosidade) e altamente mineralizado, encontrado na região periférica do osso.

Como ambas as partes possuem estruturas diversas, suas propriedades mecânicas também são distintas, sendo elas apresentadas na Tabela 3 (KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; PIAIA; SALMORIA; HOTZA, 2018).

Tabela 3 - Propriedades mecânicas do osso cortical e esponjoso

Propriedade	Osso trabecular (esponjoso)	Osso cortical (compacto)
Densidade aparente (kg/m ³)	100 – 900	1800 - 2000
Módulo de elasticidade (GPa)	0,05 – 0,5	7 - 30
Resistência mecânica à compressão (MPa)	2 - 12	100 - 230

Fonte: KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003; PIAIA; SALMORIA; HOTZA, 2018

São diversas as biocerâmicas que vêm sendo estudadas para a confecção destes componentes, como hidroxapatita (HA) (MOHAN, N. et al., 2018), silicato de cálcio (ARANDA; TORRE; REINA, 2012) e nitreto de silício (SAINZ et al., 2020). Ren et al. (2018) desenvolveu um *scaffold* poroso constituído de HA que possui microcanais em superfícies microporosas, os quais permitem a adsorção de proteínas, formação de tecidos ósseos e vascularização sanguínea. Ainda, estudos relacionados com a incorporação de células bioativas, após a sinterização, estão sendo desenvolvidos, visando o aperfeiçoamento de propriedades fisiológicas e bioquímicas dos *scaffolds* (SUN, T. et al, 2018; RIBAS et al., 2019). Pei et al. (2017) utilizaram impressão 3D para produzir *scaffolds* mesoporosos constituídos de silicato de cálcio/sulfato de cálcio hidratado, permitindo um controle sobre a estrutura porosa e, assim, concluíram o potencial do material para reparo ósseo e sua capacidade de liberação de fármacos em locais alvo.

Algumas características são necessárias para que um *scaffold* funcione de forma eficiente, como (LIU et al., 2007; MURPHY; KOHN; MOONEY, 2000; JAYAKUMAR et al., 2010):

- Presença de poros interconectados para a migração, adesão e crescimento das células;
- Existência de canais para passagem de nutrientes para as células;
- Os subprodutos gerados, que podem ser gerados dependendo da aplicação e do biomaterial, devem ser facilmente liberados, como no caso das cerâmicas de fosfato de cálcio;
- Haver biocompatibilidade para favorecer a adesão das células;
- A geometria deve favorecer o crescimento celular.

Idealmente, o *scaffold* necessita permanecer íntegro estruturalmente enquanto o tecido se regenera, passando pelas etapas de adesão, proliferação e diferenciação das células. Além disso, deseja-se que as cerâmicas reabsorvíveis, as quais não são o caso das constituídas por nitreto de silício, se degradem concomitantemente com a formação do novo tecido, preferencialmente com a mesma taxa, sendo ela dependente da composição química, condições de carga mecânica, estrutura dos *scaffolds* e do ambiente em que se encontram. Ainda, pretende-se que as propriedades, como módulo elástico, resistência à compressão, resistência à corrosão e densidade, sejam similares entre o componente implantado e o tecido original, com a finalidade de manter um suporte estrutural adequado. Assim,

posteriormente, as tensões serão transferidas para o tecido reconstruído, enquanto o *scaffold* se degrada gradualmente (KRAMSCHUSTER; TURNG, 2013; MAIA et al., 2010; REDDY et al., 2021).

O aumento da porosidade na estrutura gera uma queda na resistência mecânica do componente, visto que os poros agem como intensificadores de tensão. Porém, visando aplicações como implantes para regeneração óssea, o dimensionamento adequado dos poros traz benefícios ao crescimento de tecidos através deles. Assim, ocorre um entrelaçamento entre o material e o tecido, gerando um aumento da resistência mecânica (REIS, 2012; MEILLE et al., 2012).

Assim sendo, o tamanho dos poros é algo importante para a aplicação de *scaffolds*. Alguns autores defendem que a variação de diâmetro entre 200-400 μm é suficiente (CHOONG; TRIFFIT; CUI, 2004), mas outros afirmam que o intervalo adequado seria entre 300-400 μm (HARRIS; KIM; MOONEY, 1998; MIKOS et al., 1993). Porém, o que se sabe é que poros com diâmetros muito inferiores não permitiriam um fluxo desejável de células e se os poros forem muito grandes, a estrutura não se assemelharia a uma estrutura óssea, não favorecendo proliferação celular.

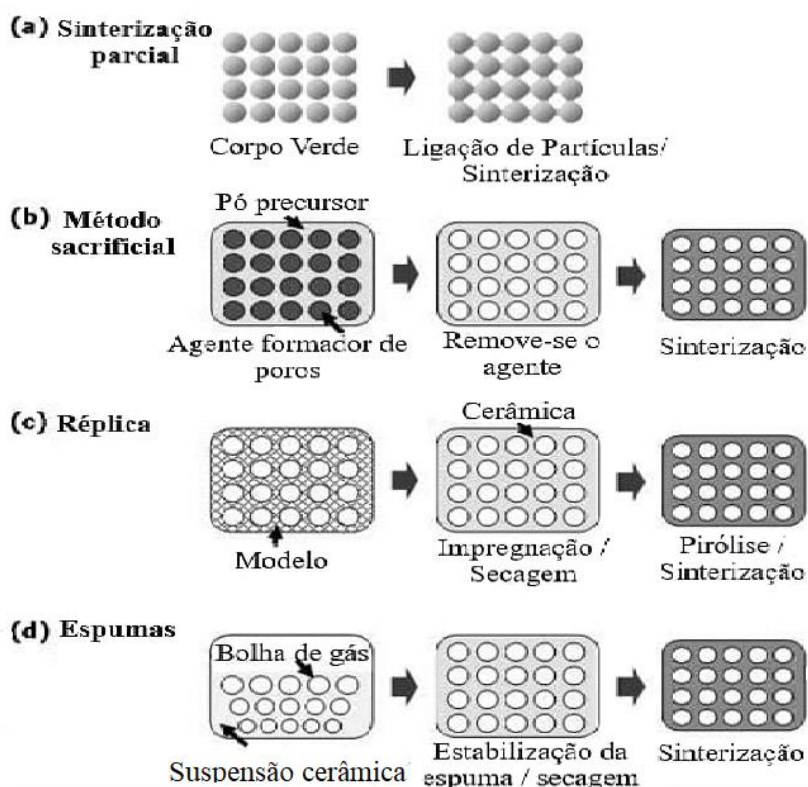
Além disso, a topografia de superfície e rugosidade são fatores importantes a serem analisados, pois, assim como os poros, ambas características interferem na permeabilidade das células pelo *scaffold*, sendo a adesão das células favorecida por superfícies rugosas (CHEUNG et al., 2007).

O desempenho do material ao ser colocado em funcionamento, ainda, está diretamente relacionado com os componentes do fluido o qual está adentrado, uma vez que sua superfície permanece revestida por lipídios, açúcares, íons e proteínas específicas. As particularidades de cada material irão determinar quais moléculas serão adsorvidas pela superfície. Estas moléculas são responsáveis por determinar a ancoragem, proliferação e diferenciação das células. A ancoragem necessita de proteínas de ligação específicas, enquanto a proliferação e diferenciação demandam a presença de fatores de crescimento e citocinas (FERNANDES, 2015).

3.1.3 Obtenção de cerâmicas porosas

Para a produção destas estruturas porosas, são diversas as técnicas que podem ser utilizadas. Para a escolha adequada do método a ser utilizado, é imprescindível conhecer a geometria da peça que se deseja confeccionar e as características dos poros esperadas. Os processamentos mais frequentemente utilizados para a obtenção de cerâmicas porosas são ilustrados na Figura 3 (OHJI; FUKUSHIMA, 2012).

Figura 3 - Esquema ilustrando processamentos de cerâmicas porosas.



Fonte: Adaptado de OHJI; FUKUSHIMA, 2012.

Dentre estas técnicas, provavelmente a mais simples é a sinterização parcial, na qual se controla a porosidade por meio dos parâmetros de sinterização do material, como a presença de aditivos, empacotamento das partículas, tempo e temperatura de sinterização (CHEN et al., 2021).

Demais metodologias amplamente encontradas na literatura são: método sacrificial, réplica e gelcasting de espumas cerâmicas. O primeiro método baseia-se na utilização de produtos orgânicos, incorporando-os na matriz cerâmica e removendo-os durante a sinterização, sendo substituídos por poros. Já a obtenção por réplica consiste na utilização de uma esponja na qual a barbotina é impregnada. Durante o processo de queima, a esponja é removida e a estrutura final do produto se assemelha a da esponja original (LUKACS et al., 2020; LEE et al., 2020).

Por fim, o gelcasting se destaca na obtenção de estruturas porosas, combinando propriedades dos materiais poliméricos e cerâmicos, gerando, como resultado, estruturas com porosidades de até 90%. Este método foi elaborado para utilização em escala industrial e com a comodidade de produzir peças de cerâmicas tecnológicas com formato próximo ao final, possibilitando diversas geometrias e baixo custo, quando comparado a outras técnicas, como injeção e extrusão (ADLFSSON, 2006; CESCNETO; FRADE, 2020; CHEN et al., 1998; MURPHY; KOHN; MOONEY, 2000).

Assim sendo, *gelcasting* caracteriza-se por formar uma suspensão com o pó cerâmico em uma solução previamente formada com um monômero polimérico, e então disposta em um molde não poroso. Entretanto, uma adaptação deste método adiciona um processo de aeração, podendo ser por meio de agitação e/ou adição de agente surfactante, antes de verter a suspensão no molde, sendo desta vez coletada

apenas a espuma por ela formada (*gelcasting* de espuma), com a finalidade do corpo rígido formado obter a estrutura similar a das bolhas geradas (CHEN et al., 1998; CESCONE TO; FRADE, 2020).

Em seguida, os monômeros são ativados química ou termicamente, formando ligações químicas entre eles e gerando uma estrutura firme, a qual retém as partículas cerâmicas e facilita seu manuseio. Assim, forma-se um corpo rígido, o qual é submetido a uma etapa de secagem para posteriormente seguir para fase de remoção de orgânicos por meio de tratamento térmico e finalizando o material com a sinterização (CHEN et al., 1998; CESCONE TO; FRADE, 2020).

Inicialmente, os estudos sobre o desenvolvimento desta metodologia utilizaram acrilamida como agente de conformação (YOUNG, et al., 1991). Porém, sua toxicidade ao sistema neurológico humano fez com que novos materiais fossem analisados para substituí-la (BRANDI et al., 2011). Para este fim, a utilização de 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) (CAI; HUANG; YANG, 2005a) e HEMA com polivinil pirrolidona (CAI; HUANG; YANG, 2005b) foi estudada, porém, seu tempo de processamento e custo eram mais elevados, limitando sua utilização. Contudo, outra abordagem foi investigada, a utilização de biopolímeros de aplicações alimentares, como polissacarídeos (agarose, amidos, carragerina, curdlana) (ORTEGA et al., 2003; PLUCKNETT; MUNRO, 2014; JIA; KANNO; XIE, 2002; SANTACRUZ; NIETO; MORENO, 2005) e proteínas (gelatina e albumina) (ROSS-MURPHY, 1992; HE, 2011).

Dentre estes diversos agentes de conformação, dá-se ênfase à gelatina, pois não necessita de temperaturas muito altas, nem muito tempo, para se dissolver e, também, para ocorrer o processo de gelificação (STUDART et al., 2006). Sua procedência é de colágeno desnaturado e é extraída da pele ou ossos de animais, sendo bastante utilizada para estabilização alimentícia (DJABOUROV; LEBLOND; PAPON, 1988). Os géis formados por esta substância apresentam respostas mecânicas bastante elásticas, sendo similares à borracha natural (ROSS-MURPHY, 1992).

A maioria dos agentes de conformação necessitam de temperaturas acima de 40°C para que ocorra o processo de gelificação, além de adição de algum iniciador para auxiliar o fenômeno. Porém, alguns fatores dificultam o processamento, como o árduo controle do tempo de gelificação e os iniciadores utilizados modificarem as propriedades da suspensão, devido a serem extremamente iônicos e possuírem caráter ácido. Assim, torna-se propenso a procura por alternativas as quais não necessitem de aquecimento e resfriamento meticulosamente controlados nem da adição de iniciadores, como no caso da gelatina. Seu uso é bastante propenso por conseguir ser utilizada em temperaturas próximas a 40°C e, sob resfriamento, as cadeias poliméricas se organizarem em forma de rede, a qual apresenta ligações na forma de hélices por duas ou três cadeias de gelatina (VANDEPERRE; DE WILDE; LUYTEN, 2003).

Outro fator que deve ser levado em consideração é a etapa de secagem do material, a qual deve ser realizada de forma controlada e com alta umidade relativa. O especial cuidado com esta parte do processo é devido ao encolhimento diferencial excessivo e o acúmulo de tensões que podem ser gerados no caso de não realizar o procedimento de forma adequada. Assim, o grande tempo para a secagem correta pode ser um empecilho para o processo, podendo ser parcialmente solucionado com a adição de plastificantes, como glicerina (VANDEPERRE; DE WILDE; LUYTEN, 2003).

Além da eliminação de umidade, os compostos orgânicos também devem ser retirados do material antes da etapa de sinterização. Para isto, deve-se escolher bem quais compostos, como surfactantes e ligantes serão utilizados, uma vez que devem ser facilmente queimados e não deixar resíduos na amostra. As propriedades finais do material podem ser criticamente comprometidas caso haja resquícios de foligem, carbono ou metais (VANDEPERRE; DE WILDE; LUYTEN, 2003).

Utilizando o método de *gelcasting* de espumas, os poros gerados podem constituir entre 40 e 97% da amostra, apresentando tamanhos na faixa de 35µm e 1,2mm. Além disso, os poros adquirem formato esférico, podendo ser abertos ou fechados, de acordo com as variáveis do processo. Os poros fechados são formados pela distribuição uniforme do pó cerâmico na superfície das bolhas. Já os poros abertos são gerados pela segregação das partículas cerâmicas em uma região específica da bolha, interconectando os poros (STUDART et al., 2006).

Para uma produção correta da peça, devem-se estudar as características da suspensão formada e como elas influenciam nas propriedades finais da peça. Teor de partículas sólidas, viscosidade, pH, presença de surfactante, agente de conformação são alguns exemplos de variáveis que devem ser analisadas para um estudo mais adequado (STUDART et al., 2006; DENKOV, TCHOLAKOVA, POLITOVA-BRINKOVA, 2020).

Assim sendo, o *gelcasting* apresenta abundantes vantagens, como a alta permeabilidade, baixa condutividade térmica, alta área superficial e alta resistência a verde comparada a outras técnicas. Além disso, possui grande potencial para formar estruturas homogêneas, com a possibilidade de gerar componentes de diversas formas e espessuras (ORTEGA et al., 2001; SEPULVEDA et al., 1999; SEPULVEDA et al., 2001; SIGMUND; BELL; BERGSTROM, 2004).

3.1.4 Processamento Coloidal

Dentre as diversas etapas do processo de *gelcasting*, talvez a mais crucial seja a de preparação da suspensão cerâmica, adequando sua estabilidade, homogeneidade, carregamento sólido e propriedades reológicas (MONTANARO et al., 2019).

O teor de sólidos e o agente de conformação são variáveis essenciais para a determinação do comportamento reológico da suspensão cerâmica, a qual geralmente apresenta um comportamento pseudoplástico (TULLIANI et al., 2013; WANG et al., 2014; LU et al., 2018; ADOLFSSON, 2006). Em geral, ao acrescentar maiores quantidades de agente de conformação, a viscosidade da suspensão tende a aumentar, seguindo o mesmo comportamento observado com o aumento da porcentagem de sólidos (XU et al., 2015a; ADOLFSSON, 2006). Porém, há exceções, como no caso do ISOBAM, um agente de conformação que aumentando a proporção de monômeros diminui-se a viscosidade, até um determinado valor o qual, posteriormente, mantém-se basicamente constante (WANG et al., 2014; WANG et al., 2016; LU et al., 2018).

Do mesmo modo, a viscosidade das suspensões cerâmicas pode ser alterada com a adição de dispersantes, os quais tendem a reduzir a viscosidade e aumentar o tempo de gelificação. Porém, o comportamento oposto pode ser observado caso um excesso for observado, sendo ou do agente de conformação ou do próprio

dispersante, devido à saturação de superfícies de partículas cerâmicas (XU et al., 2015b).

Igualmente a viscosidade, o tempo de gelificação possui sua importância, visto que altas taxas de gelificação acarretam em problemas com a moldagem da suspensão, enquanto que baixas taxas favorecem a sedimentação das partículas (WANG et al., 2014). Além disso, a presença de bolhas durante o processo exige que seja realizado um controle de sua estabilidade na suspensão, visto que sua elevada área superficial na interface entre o líquido e o gás acarreta em serem termodinamicamente instáveis. Para redução desta superfície reativa, há a possibilidade de ocorrência de três fenômenos distintos: escoamento, coalescência e desproporção (STUDART et al., 2006; DENKOV, TCHOLAKOVA, POLITOVA-BRINKOVA, 2020).

O escoamento caracteriza-se pela diferença de densidade do ar contido nas bolhas e do restante da suspensão. Assim sendo, as bolhas, por possuírem menor densidade, são levadas para a parte superior da suspensão, por efeito da gravidade. Desta forma as bolhas se concentram e deformam-se, gerando células poliédricas, havendo finos filmes entre elas (STUDART et al., 2006; DENKOV, TCHOLAKOVA, POLITOVA-BRINKOVA, 2020).

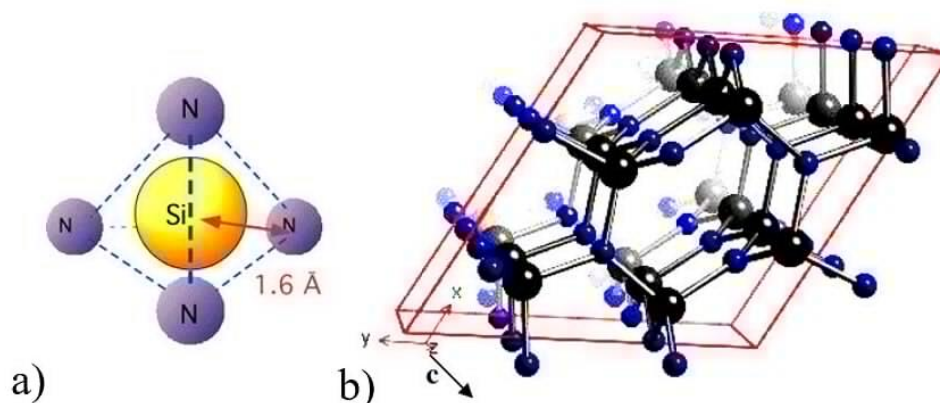
No caso de o filme formado entre as bolhas não ser estável, devido à suas forças repulsivas e atrativas, ocorre a associação de células vizinhas, o que se denomina coalescência. O fenômeno pode ser explicado pelas forças de Van der Waals, principal força motriz envolvida, a qual tende a aproximar as bolhas até gerar seu colapso. A única maneira conhecida para se evitar a coalescência é suprir a suspensão com forças eletrostáticas e/ou de repulsão estérica para que excedam as forças de Van der Waals, o que é feito pela presença de moléculas surfactantes ou partículas de interface gás-líquido (STUDART et al., 2006; DENKOV, TCHOLAKOVA, POLITOVA-BRINKOVA, 2020).

Já o fenômeno de desproporção, amplamente conhecido como *Ostwald Rippening*, está baseado na diferença de pressão de Laplace entre bolhas de distintos tamanhos. A consequência desta desigualdade é que o ar contido nas bolhas menores é difundido para as maiores, fazendo com que as maiores cresçam ainda mais em detrimento das menores. Para que tal efeito seja minimizado, aconselha-se utilizar surfactantes ou partículas coloidais, os quais aumentam a estabilidade da suspensão (MESQUITA, 2009).

3.2 Nitreto de silício

A princípio, o nitreto de silício é encontrado majoritariamente em duas formas, α e β , ambas com cristalografia hexagonal. A diferença está na dimensão c , que na fase α é cerca de duas vezes maior do que na fase β , o que acarreta a uma distinção entre a quantidade de átomos em cada célula unitária, 28 átomos para α e 14 para β . Basicamente, a célula unitária, representada na Figura 4b, é fundamentada no tipo fenacita, Be_2SiO_4 , sendo que os átomos originalmente de oxigênio são substituídos por nitrogênio e os de berílio por silício. Assim, a estrutura seria similar a um tetraedro, apresentado na Figura 4a, o qual possui nitrogênios posicionados nos vértices que são compartilhados entre três células unitárias e são ligados a três silícios, sendo os quatro átomos presentes no mesmo plano, formando uma estrutura tridimensional hexagonal (HARDIE; JACK, 1957; JACK, 1976; KRSTIC, 2012).

Figura 4 - a) Arranjo tetraédrico das ligações covalentes Si-N do nitreto de silício; b) célula unitária do nitreto de silício



Fonte: KRSTIC, 2012

As estruturas α e β apresentam diferenças estruturais em seu empilhamento na direção [0001]. A sequência dos planos de empilhamento da fase α é dada por ABCDABCD..., enquanto a da fase β apresenta comportamento ABAB..., o que faz com que o β -Si₃N₄ exiba canais longos nessa direção, ao passo que o α -Si₃N₄ possui cavidades (CAILLAHUA, 2018).

Estudos indicam que as peculiaridades dimensionais de cada célula unitária, bem como sua densidade, estão relacionadas com a porcentagem de oxigênio presente na fase α . Além disso, sua estabilidade estrutural e neutralidade elétrica são consequências da substituição de alguns átomos de nitrogênio pelo oxigênio, ou pela criação de vacâncias de silício. Assim, apesar de não ser requisitado a presença de oxigênio para estabilização desta fase, a fase α apresenta capacidade de acomodar grandes quantidades deste elemento, a depender de sua disponibilidade no momento do processamento (WANG et al., 1996; HIERRA; SALAZAR, 2012; CAILLAHUA, 2018).

Dependendo da técnica utilizada para obtenção do nitreto de silício, a temperatura de transição entre estas fases pode variar de 1400 a 1500 °C. Assim, a transformação de α para β ocorre de forma irreversível, visto que a segunda é termodinamicamente mais estável, independente da temperatura (THOMPSON, 1989; JIANG et al., 2000; AMARAL, 2001).

O processo de transição ocorre por meio da quebra das seis ligações Si-N presentes em cada célula unitária, com posterior reconstrução, sendo necessária a presença de fases líquidas para redução da energia de ativação. Com a existência de fase líquida a energia de ativação decai para 405 KJ/mol, semelhante ao valor da energia da ligação Si-N, 435 KJ/mol. Desta forma, durante a transformação ocorre o crescimento dos grãos por meio da dissolução preferencial da fase α no líquido e a precipitação de partículas constituídas da fase β . No decorrer desta transição, o formato dos grãos é alterado de seu formato equiaxial para grãos mais alongados, com alta razão de aspecto, responsável pelo aprimoramento das propriedades mecânicas deste material (THOMPSON, 1989; JIANG et al., 2000; AMARAL, 2001).

A estrutura exposta apresenta ligações químicas que são provenientes da sobreposição dos orbitais híbridos sp² dos átomos de nitrogênio com os orbitais sp³ do silício. Assim, os átomos de nitrogênio apresentam um orbital atômico p remanescente, não sendo ocupado por par de elétrons (KIRK, 1979).

Além disso, outra estrutura do Si_3N_4 foi desenvolvida por Zerr et al. (1999), denominado fase γ , a qual possui estrutura cúbica e pode ser formada apenas sob pressões extremamente altas e não possuem, até o momento, uso prático. Apesar disso, sua densidade é de $3,75 \text{ g.cm}^{-3}$ e dureza de $35,5 \text{ GPa}$ apresentando-se como o terceiro material mais duro conhecido, sendo superado apenas pelo diamante e pelo nitreto de boro cúbico (JIANG et al., 2000; JIANG et al., 2001).

Apesar de haver diversas variáveis que interferem nas características finais dos materiais, como a morfologia e cristalinidade, as mensurações típicas das propriedades do nitreto de silício em relação ao método utilizado para sua síntetização são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Mensurações padrões de propriedades do Si_3N_4 em decorrência do método utilizado para sua produção.

Método Utilizado	Área superficial específica (m^2/g)	Impurezas (wt %)	Cristalinidade (%)	$\alpha/\alpha+\beta$ (%)	Morfologia
Nitretação direta	8 - 25	0,07 – 0,15	100	95	Equiaxial
Decomposição de fase de gás	3,7	0,03	60	95	Equiaxial + dendrítico
Redução carbotérmica	4,8	0,06	100	95	Equiaxial + dendrítico
Precipitação de di-imidas	10	0,005	100	85	Equiaxial

Fonte: Adaptado de RHODES; NATANSONH, 1989.

Visto isso, as cerâmicas à base de nitreto de silício (Si_3N_4) são ótimas candidatas para diversas aplicações estruturais, devido às propriedades mecânicas, químicas, térmicas e tribológicas. Dentre elas, destacam-se a baixa densidade, alta resistência mecânica e à corrosão química, alta resistência ao impacto e ao choque térmico, boas propriedades dielétricas e baixo coeficiente de expansão térmico (FRAJKOROVA et al., 2015; HU et al., 2021; DU et al., 2022).

Muitas das propriedades deste material estão relacionadas com a química de sua superfície, a qual se caracteriza pela protonação e dissociação de grupos Si-OH e Si₂-NH. Os complexos moleculares com silício coordenados com cinco elementos possuem, geralmente, elevada estabilidade química, sendo formados espontaneamente, sem a necessidade de energia de ativação. Porém, reagem em contato com agentes nucleofílicos, como água e íons hidroxila, aumentando sua energia. Neste caso, ocorre a dissociação da amina de superfície (separação de íons amônio ou amônia) e formação de ligações Si-OH (criação de silanós de superfície). A formação de íons amônio é favorecida em condições em que o pH apresenta valores mais baixos, enquanto a geração de íons amônia é favorecida por valores mais altos de pH (PEZZOTTI, 2019).

Para uma melhor compreensão das propriedades únicas deste material, uma comparação com as cerâmicas mais utilizadas é apresentada pela Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação das propriedades do Si_3N_4 com zircônia (ZrO_2) e alumina (Al_2O_3).

Propriedades	Si_3N_4	ZrO_2	Al_2O_3
Densidade (g/cm^3)	3,18	5,5 – 6,1	3,98
Temperatura de fusão ou decomposição ($^\circ\text{C}$)	1900	2715	2073
Dureza Vickers (GPa)	8 - 19	10 - 15	18 - 23
Coefficiente de expansão térmica ($10^{-6}/\text{K}$)	3,0 – 3,5	7,5 – 13,5	7,2 – 8,6
Condutividade térmica (W/m K)	15 - 70	1 – 3,3	5 - 30
Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	2 – 7,5	2,8	2,7 – 4,2
Módulo de elasticidade (GPa)	300 - 330	140 - 200	380

Fonte: Adaptado de SCHNEIDER, 1991

Assim, com o desenvolvimento de novas tecnologias, diversas aplicações foram possibilitadas, como: ferramentas de corte, componentes de motores à combustão, rolamentos, palhetas de turbina em motores, anéis de vedação para meios corrosivos, componentes de válvulas e bombas de fluidos corrosivos. Mais recentemente tem sido estudada a viabilidade de aplicações biomédicas para este material, as quais apresentam grande potencial, tanto sua forma densa quanto porosa (BRANDT, 2001; SHEN et al., 2021).

3.2.1 Nitreto de Silício na biomedicina

Atualmente, diversos estudos relatam o nitreto de silício sendo aplicado como biomaterial. Diversas de suas propriedades o tornam bastante atrativo, sendo a maioria dos estudos, até o momento, do setor de ortopedia, principalmente por possuir boas propriedades mecânicas, características antimicrobianas, ausência de citotoxicidade e maior resistência à corrosão do que os materiais comercialmente mais utilizados, como as ligas de titânio (BADRAN et al., 2017).

Inicialmente, as características bioinertes das cerâmicas à base de nitreto de silício eram fatores limitantes para diversas aplicações como biomateriais. A partir disso, diversos estudos foram realizados para aprimorar o campo de aplicação dessas cerâmicas. Um exemplo disso seria o depósito de um revestimento de hidroxiapatita, o qual foi testado com êxito por Guedes-Silva et al. (2008) utilizando o método biomimético.

Alguns anos atrás Gorth et al. (2012) examinaram a proliferação de bactérias *in vitro* do nitreto de silício por 72 horas, realizando o estudo também em amostras de titânio e PEEK. O estudo mostrou que o Si_3N_4 apresentou uma menor quantidade de bactérias e um biofilme menos espesso após este período, em comparação aos demais materiais analisados.

Outro estudo envolvendo os mesmos três materiais, desta vez aplicando-os como implantes em ratos, verificou a regeneração óssea e a presença de bactérias *S. epidermidis*, as quais foram inoculadas nestas próteses. Notou-se que, após três meses de cirurgia, a porcentagem de bactérias, as quais haviam sido implantadas, remanescentes na superfície das amostras foi de 88%, 21% e 0% para o PEEK, titânio e Si_3N_4 , respectivamente. Além disso, a formação de osso novo na superfície dos implantes foi de 5%, 9% e 23% para o PEEK, titânio e nitreto de silício, respectivamente. Já em testes feitos sem a implementação destas bactérias, a regeneração óssea mostrou-se ainda mais eficiente, sendo de 69%, 24% e 36% para o Si_3N_4 , Ti e PEEK, respectivamente (WEBSTER et al., 2012).

Posteriormente, Pezzotti et al. (2016) realizaram um estudo de seis dias para verificar a proliferação da bactéria *Porphyromonas gingivalis* em um disco contendo nitreto de silício. Constatou-se que as interações químicas, ocorridas na superfície da amostra com os componentes metabólicos das bactérias, provocam o decaimento da eficiência metabólica das mesmas. Os autores sugeriram que a presença de peroxinitrito (ânion citotóxico) indica o início da quebra das bactérias.

Testes realizados *in vivo* mostraram que implantes de Si_3N_4 em cavidades intramedulares de coelhos não apresentaram reações inflamatórias e observou-se formação de tecido ósseo na superfície dos implantes, realçando a biocompatibilidade deste material. O estudo ocorreu durante 8 semanas e demonstrou que a osteointegração ocorreu mais intensamente após as 4 primeiras semanas. Além disso, as análises histológicas mostraram que o crescimento ósseo ocorreu preferencialmente na região cortical. A formação dos ossos foi verificada por microscopia eletrônica de varredura, permitindo a visualização de forames nutritivos, os quais realçam a qualidade da regeneração óssea (SILVA et al., 2008).

Recentemente, Fu et al. (2018) realizaram uma análise da incorporação de SrO, MgO e SiO_2 , aditivos de sinterização na matriz de nitreto de silício, comparando os resultados com titânio e Si_3N_4 tradicional (com Al_2O_3 e Y_2O_3 como aditivos). Os três materiais foram submetidos a estudos de propriedades de superfície, proliferação de bactérias, interação com as células e toxicidade *in vivo*. O novo material apresentou um biofilme ainda menor do que o nitreto de silício tradicional, o qual já apresenta menor afinidade com as bactérias do que o titânio, o que foi justificado pelas diferenças entre as propriedades de superfície entre ambos tipos de material. Além disso, não se observou nenhuma toxicidade, tornando-o um potencial biomaterial para implantes ortopédicos.

Guedes-Silva et al. (2020) realizaram uma análise de cerâmicas com matriz de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, contendo TiO_2 , SiO_2 e CaO em sua microestrutura. Os resultados mostraram boas propriedades mecânicas, ausência de toxicidade e uma boa habilidade de promover a proliferação celular, formando hidroxiapatita em sua superfície após a imersão em fluido que simula o biológico. Das amostras coletadas, aquela que apresentou maiores teores de TiO_2 foi a que apresentou características mais promissoras para ser exploradas em testes *in vivo*.

Ainda visando aprimorar o processo de osteointegração das cerâmicas de nitreto de silício, um estudo analisou amostras contendo diferentes teores de SiO_2 , SrO e Al_2O_3 como aditivos. A sinterização ocorreu a 1815 °C por 1 hora. Percebeu-se que as amostras atingiram densidades superiores a 95% da teórica, transformação total $\alpha \rightarrow \beta$ e boas propriedades mecânicas. Todas as amostras não apresentaram citotoxicidade e foram capazes de promover a proliferação celular (NASCIMENTO et al., 2020).

Pezzotti et al. (2017) realizaram testes *in vitro*, utilizando osteossarcoma e células mesenquimais, para confirmar a melhora na eficiência da regeneração óssea causada por componentes de nitreto de silício. Os implantes foram submetidos aos processos de desidratação, coloração e análise histomorfométrica, por meio de fotografias macroscópicas das amostras por diversos ângulos e microrradiografias 3D. O fenômeno foi atribuído à química de superfície da amostra, a qual permite a liberação de ácido silícico e compostos nitrogenados e favorece a atividade celular. O estudo é pioneiro na descoberta do mecanismo químico responsável pela atuação destes produtos no corpo humano. Utilizando-se de técnicas, como Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e raios X, possibilitou-se analisar os efeitos dos íons de Si e N liberados da superfície da amostra, os quais estimularam a diferenciação das células progenitoras e a atividade osteoblástica, resultando em crescimento ósseo acelerado.

A fim de aprimorar as características das cerâmicas convencionais de nitreto de silício, um estudo utilizou SiO_2 , CaO e Al_2O_3 com o intuito de auxiliar a sinterização em fase líquida. O resultado foi a produção de amostras que atingiram 97% da densidade teórica, com uma transformação completa entre as fases cristalinas α e β . As análises realizadas apresentaram valores relativamente altos de tenacidade à fratura, enquanto os módulos de elasticidade foram menores do que os esperados. Ao serem testadas *in vitro*, a partir de imersões em SBF (fluido do plasma sanguíneo humano simulado), as superfícies das amostras apresentaram depósitos de apatita. Além disso, com o contato do material com as células do fluido corporal, ocorreu a proliferação de osteoblastos e a calcificação da matriz cerâmica. Assim, os testes mostraram que as amostras apresentam bioatividade promissoras para serem empregadas em dispositivos biomédicos (GUEDES-SILVA et al., 2018).

Apesar dos testes realizados *in vitro* e *in vivo* apresentarem nitreto de silício como um biomaterial com características osteocondutoras e, potencialmente, osteoindutoras, sua eficácia na produção de minerais ósseos ainda é inferior ao biovidro comercial. Porém, diferencia-se pelo estímulo à produção de matriz extracelular e colágeno. Visto isso, Marin et al. (2018) realizaram estudos para dopar biovidro com Si_3N_4 para combinar, de forma sinérgica, ambas as propriedades. Para isso, o pó de biovidro foi misturado com 5% e 10% mol de nitreto de silício em pó. Foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia fluorescente. A partir disto, os resultados mostraram que, ao ser exposta a um meio osteogênico contendo células de osteossarcoma humano, a amostra com 5% em mol de Si_3N_4 apresentou maiores proporções de hidroxiapatita, enquanto a com 10% expôs uma combinação mais balanceada de mineral e colágeno, assemelhando-se mais ao osso humano natural.

Marin et al. (2020) utilizaram um processo de jateamento em substrato de nitreto de silício com pó de carvão de silício abrasivo para conferir porosidade a um disco de Si_3N_4 , sendo algumas amostras tendo seus poros preenchidos com biovidro em pó. Observou-se que a porosidade afetou positivamente a proliferação celular e a produção de hidroxiapatita e colágeno, sendo estas características ainda mais aprimoradas com a incorporação de biovidro.

Além de suas propriedades apresentadas anteriormente, a densidade do Si_3N_4 é de aproximadamente 40% das superligas, produzidas exclusivamente com ligas metálicas, o que possibilita sua utilização na substituição de componentes metálicos, como em implantes estruturais de quadril, ombros e joelhos. Complementarmente, a preocupação com a corrosão que os materiais metálicos sofrem gera interesse em

estudos para sua substituição por materiais alternativos (SCHNEIDER, 1991; BADRAN et al., 2017). Porém, sua principal desvantagem está no custo elevado para confecção das peças em comparação aos materiais metálicos, visto que a síntese dos pós requer rotas específicas de preparação para dar-lhes as características desejadas (SCHOENUNG, 1991).

Tendo-se em vista uma aplicação biomédica para o nitreto de silício, deve-se levar em conta a existência de fases secundárias nos contornos de grão, devido ao uso necessário de auxiliares de sinterização. A composição e a quantidade de fases presentes nestes locais são dependentes dos aditivos que reagem com a sílica presente nas partículas de nitreto de silício e outras impurezas. Além disso, deve-se considerar a presença de fases cristalinas e amorfas, as quais podem apresentar bioatividades diferentes (MAZZOCCHI; BELLOSI, 2008).

Atualmente, diversos estudos estão sendo realizados para implementação de estruturas de nitreto de silício como biomaterial. Corpos cerâmicos densos foram submetidos à oxidação por uma chama de oxi-acetileno, o que resultou em pequenos poros que colaboram para adesão celular e crescimento de tecidos (HNATKO et al., 2019). Estudos também mostram interesse da utilização de nitreto de silício em implantes dentários, muito desejável por suas propriedades antimicrobianas (BADRAN et al., 2017).

3.2.2 Sinterização

A terminologia sinterização descreve o fenômeno de queima e alteração microestrutural de pós, sendo necessária para melhorar as propriedades mecânicas do compacto poroso, como dureza, tenacidade, resistência à corrosão, entre outras. Com isso, a densidade do material é intensificada gradualmente, estando diretamente relacionada com as demais propriedades mencionadas (CALLISTER, 2014).

Diversos fatores geram influência nos resultados da sinterização, como a densidade a verde, tamanho de partícula, atmosfera de sinterização, temperatura, tempo e taxa de aquecimento. Entretanto, as ligações covalentes de alta energia, responsáveis por propriedades como alta dureza e resistência mecânica intrinsecamente alta, também atuam no processo, apresentando-se como desvantagem para o processo de sinterização (DEELEY; HERBERT; MOORE, 1961; SILVA, 2005).

O mecanismo com que a sinterização se desenvolve pode ocorrer de três formas distintas: sinterização em estado sólido, sinterização por fluxo viscoso e sinterização via fase líquida (GERMAN, 1996).

No caso da sinterização em estado sólido, a densificação do material ocorre exclusivamente por meio de mecanismos de difusão, não sendo formada fase líquida durante o processo. A força motriz para este processo é a redução da área superficial, juntamente com sua energia. Visualmente, o processo é manifestado por uma alteração local na curvatura da partícula, a qual gera distintas pressões que promovem a transferência de massa remetente da região de curvatura convexa com destino à superfície côncava. A transação mencionada é justificada pela pressão da fase de vapor estar em equilíbrio com a curvatura côncava, a qual é menor do que uma superfície plana e menor ainda que uma superfície convexa (BARSOUM, 1997; BROOK; CAHN; BEVER, 1991; SMITH, 1996).

Além disso, as diversas curvaturas apresentam divergência na concentração de lacunas, atuando de forma inversa à pressão de vapor, sendo maior na superfície côncava do que na convexa. Desta forma, os átomos presentes nas partículas tendem a migrar das superfícies côncavas para as convexas. Assim, pode-se dizer que tanto a diferença de curvatura das partículas quanto o pescoço formado entre elas são as forças motrizes para o processo total de sinterização em estado sólido (BARSOUM, 1997; BROOK; CAHN; BEVER, 1991; SMITH, 1996).

Este processo é amplamente utilizado em sistemas óxidos, como o caso da alumina e de cerâmicas ferromagnéticas, sendo necessária a utilização de partículas com tamanho bastante reduzido e altas temperaturas (BROOK; CAHN; BEVER, 1991). Antes da ocorrência de qualquer densificação, a formação de pescoços ligando partículas adjacentes pode aumentar o módulo de elasticidade em até 10% do valor do material totalmente denso. Em alguns casos, durante o processo de sinterização, os grãos crescem de forma anisotrópica, promovendo alongamento dos mesmos e reforçando a microestrutura. Com isso, a resistência mecânica é promovida, melhorando-se a tenacidade à fratura para valores muito superiores aos da maioria das cerâmicas (OHJI; FUKUSHIMA, 2012; TAJIMA, 1993; DIAZ; HAMPSHIRE, 2004).

Já as demais formas de sinterização, via fase líquida e por fluxo viscoso, apresentam a geração de líquido. No caso da sinterização via fase líquida, a quantidade de material líquido formado é reduzida, sendo suficiente apenas para dissolver os sólidos e rearranjar as partículas. Contudo, a sinterização por fluxo viscoso, comum em componentes derivados de matérias primas naturais, consegue gerar quantidade de fluido, suficiente para preencher a maior parte dos poros da amostra, que pelo processo de resfriamento passa pelo fenômeno de vitrificação (BROOK; CAHN; BEVER, 1991; SMITH, 1996; RAJU; YOON, 2016).

Como mencionado anteriormente, o Si_3N_4 apresenta uma grande quantidade de ligações covalentes, as quais dificultam o processo de sinterização em estado sólido. Para solucionar este importuno, necessita-se adicionar aditivos que colaborem para a formação de fase líquida. Como exemplo destes aditivos citam-se MgO , Al_2O_3 , SiO_2 e Y_2O_3 , os quais interagem com a sílica SiO_2 presente na superfície das partículas de nitreto de silício com microestrutura α , gerando novos compostos com temperatura de fusão mais baixas e, assim, facilitando a formação de fase líquida. Este líquido conserva-se nos contornos de grão, de forma cristalina ou amorfa, e poderão influenciar na densificação e morfologia final da peça produzida. Para que o efeito da sinterização seja o idealizado, necessita-se de um controle da composição e quantidade de aditivos que serão utilizados, visto que terão grande influência no comportamento final do material (HAMPSHIRE, 2007; SILVA, 2000; RAJU; YOON, 2016).

O processo de sinterização com a presença de fase líquida pode ser dividido em três estágios distintos. Inicialmente, ocorre uma rápida densificação do material exercida pela força capilar do líquido formado sobre as partículas sólidas, propiciando um rearranjo destas. Posteriormente, devido ao aumento de temperatura, ocorre a solubilização de partículas com fase α e precipitação de partículas com fase β , no caso do nitreto de silício. Por fim, a coalescência das partículas e eliminação de porosidades fechadas, sendo a etapa com menor taxa de densificação e não sendo observada no nitreto de silício, visto que geralmente a densificação total ocorre já na segunda etapa (AMARAL, 2001).

Além dos aditivos, a técnica de fabricação utilizada para sinterização está diretamente relacionada com as propriedades finais deste material. As principais

utilizadas para o nitreto de silício são: sinterização normal (*Sintering Silicon Nitride – SSN*), sinterização reativa (*Reaction Bonded Silicon Nitride – RBSN*), prensagem a quente (*Hot-Pressed Silicon Nitride – HPSN*), prensagem isostática a quente (*Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride - HIPSN*) e sinterização assistida por pressão (*Gas Pressure Sintering Silicon Nitride – GPSSN*). O comportamento mecânico pode variar utilizando-se cada um destes processos, a variação apresentada pela literatura pode ser analisada pela Tabela 6 (SILVA, 2005).

Tabela 6 - Variação das propriedades do nitreto de silício em função da técnica de sinterização empregada.

Propriedades	Variação de valores encontrados
Módulo de Young (GPa)	120 (RBSN) - 330 (HPSN e HIPSN)
Resistência à flexão em temperatura ambiente (MPa)	150 (RBSN) - 1200 (HPSN, HIPSN e SSN)
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	1,5 (RBSN) - 8,5 (HPSN, HIPSN e SSN)

Fonte: Adaptado de: HAMPSHIRE, 1995; ZIEGLER; HEINRICH; WOTTING, 1987.

Entre as técnicas citadas, a mais econômica, para o nitreto de silício, e que permite uma complexidade maior de formato das peças é a sinterização normal (SSN), a qual utiliza temperaturas na faixa de 1700 e 1800°C e necessita-se de uma quantidade um pouco maior de aditivos para auxiliar a sinterização. Porém, nos processamentos em que se aplicam uma pressão externa, como no caso do HPSN e HIPSN, a velocidade de densificação é favorecida, visto que o rearranjo e a dissolução das partículas ocorrem de forma mais rápida (HAMPSHIRE, 1991; AMARAL, 2001).

Para que o processo de sinterização ocorra de forma adequada, algumas características são preferíveis para os pós de Si₃N₄, dentre elas estão (SILVA, 2000):

- Alta concentração da fase α , visando auxiliar no desenvolvimento de uma microestrutura mais refinada, acarretando em uma melhora das propriedades mecânicas acima da temperatura ambiente;
- Favorecimento de formação de fase líquida, com a presença de oxigênio em concentrações de 2%, aproximadamente;
- Concentrações baixas de carbono, uma vez que sua presença modifica negativamente a formação de segunda fase, podendo reagir com o oxigênio presente e forma CO e SiO;
- Reduzidas quantidades de impurezas metálicas, favorecendo a formação de fases refratárias nos contornos de grão, quando desejado;
- Partículas apresentarem distribuição de tamanho estreita, com formato equiaxial e desaglomeradas, com elevada área superficial específica, contribuindo para a adquirir uma maior densidade a verde e aumentar a força motriz de sinterização.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes empregados

Durante o trabalho experimental foram utilizados os seguintes materiais:

- Si_3N_4 (UBE, SN-E10, com teor de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ superior a 95% e teor de O_2 menor que 2%)
- SiO_2 (Sigma Aldrich)
- CaCO_3 (Merck)
- Gelatina (Merck)
- Poliacrilato de amônio (Lamberti Brasil)
- Lauril sulfato de sódio (Dinâmica)
- Polietilenoglicol (Riedel-deHaen)

4.2 Preparação da composição

Inicialmente, realizou-se a pesagem dos pós de partida de forma a se obter a composição (% massa) $80\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}10\text{SiO}_2\text{-}10\text{CaO}$ (SILVA et al.,2018). Para isso, partiu-se dos materiais de partida: Si_3N_4 , SiO_2 e CaCO_3 , apresentados na listagem acima.

Em seguida, a mistura de pós foi moída em moinho de bolas por 24 horas, utilizando esferas de alumina e álcool como meio líquido. Após moagem, a suspensão passou pelo processo de secagem utilizando um roto-evaporador.

Adicionalmente, parte do pó gerado passou por um processo de calcinação, sendo levado ao forno até a temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ em uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantendo um patamar de 1 hora ao atingir essa temperatura.

4.3 Medidas de potencial zeta

Com o intuito de determinar a mobilidade eletroforética e, assim, caracterizar a suspensão, prepararam-se suspensões cerâmicas com 0,04%, em volume, do pó de cada um dos componentes separadamente, em solução aquosa de $\text{KCl } 10^{-3}\text{M}$. A suspensão foi separada em seis recipientes, cada um foi ajustado com HCl ou KOH até abranger valores de pH devidamente distribuídos entre 3 e 12. Desta forma, cada amostra foi submetida ao estudo de potencial zeta, utilizando-se o equipamento Litesizer 500, da Anton-Paar, o qual utiliza o método de dispersão de luz dinâmica (Dynamic Light Scattering, DLS).

Além disso, desejando-se analisar a influência do dispersante (poliacrilato de amônio), preparou-se suspensão do pó misturado e moído em concentração 0,04% em volume, em suspensão aquosa $\text{KCl } 10^{-3}\text{M}$. Porém, diferentemente do primeiro estudo, a diversificação de pH foi reduzida para valores mais próximos aos que apresentaram melhores resultados no estudo anterior. Assim, para cada ambiente montado, variou-se a concentração de dispersante, entre 0,5% e 2%, em massa.

Igualmente ao que foi executado anteriormente, realizou-se análise de potencial zeta para cada amostra produzida.

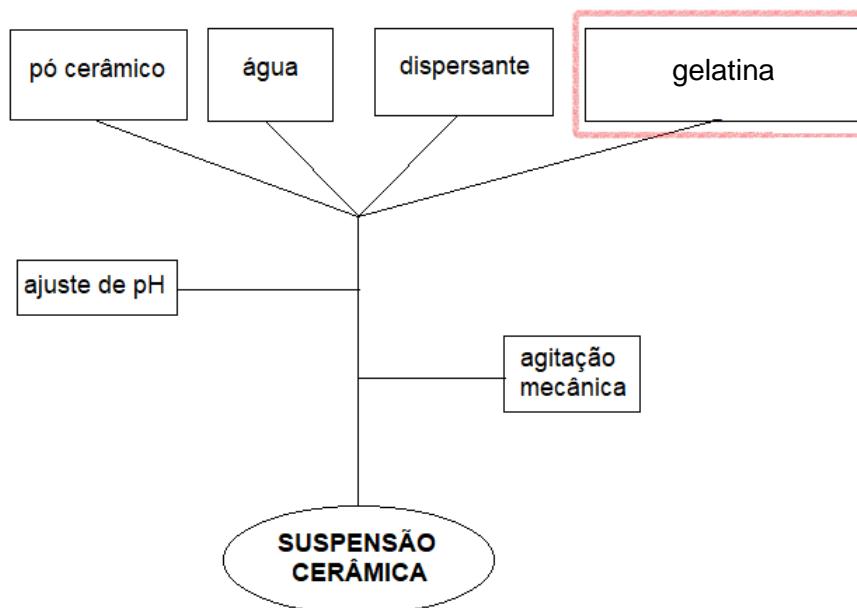
Utilizando-se os dados coletados, determinaram-se os valores de pH e de dispersante que seriam utilizados posteriormente. Por fim, almejando determinar a concentração de surfactante (lauril sulfato de sódio) ideal para o estudo, empregou-se uma suspensão com as mesmas características citadas acima, porém com o pH e concentração de dispersante fixos. Separando-a em sete recipientes, em cada um adicionou-se surfactante de forma a contemplar concentrações entre 0,02 e 0,5% em massa. Novamente, cada suspensão passou por análise no equipamento Litesizer 500, com propósito de definir o potencial zeta.

4.4 Estudos reológicos

Para a preparação das amostras utilizou-se 30% em volume de teor de sólidos, sendo essa quantidade distribuída entre o pó cerâmico e a gelatina para processamento. O meio líquido utilizado para suspensão foi água deionizada e acrescentou-se dispersante à base de amônia para melhor homogeneização, sendo o pH controlado em 10,5 para todos os casos.

O estudo foi feito em duas etapas. Primeiramente variou-se o teor de dispersante entre 0,5% e 2,0% da massa de Si_3N_4 , sem a presença da gelatina. Já na segunda etapa, manteve-se fixo o percentual de 2% de dispersante em relação à massa de sólidos e variou-se a concentração de gelatina entre 3% e 7% do teor de sólidos, em massa. O fluxograma, apresentado na Figura 5, exibe a preparação das suspensões utilizadas para o decorrer de todo o trabalho, sendo a solução de gelatina destacada por estar presente apenas em parte do estudo.

Figura 5 - Fluxograma da metodologia utilizada para preparação da suspensão cerâmica.



Fonte: Autor da dissertação

Nesse estudo, observou-se o comportamento das suspensões em função da taxa de cisalhamento, a qual variou de 0,01 até 100 s⁻¹. Para isso, operou-se o reômetro Anton Paar, modelo Physica MCR 301, com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro. A temperatura dos ensaios foi padronizada em 25 °C.

4.5 Análise dos pós de partida

Inicialmente, os pós de Si₃N₄, SiO₂ e CaCO₃ foram analisados individualmente, sendo realizada a análise química por fluorescência de raios X utilizando equipamento Shimadzu, modelo EDX-720, utilizando método dos parâmetros fundamentais para determinação semiquantitativa das impurezas contidas em cada pó antes da mistura.

Após mistura dos pós de partida, utilizando moagem em moinho de bolas, a distribuição de tamanho das partículas foi obtida utilizando um equipamento Cilas 1064 Liquid. Antes de iniciar o processo, utilizou-se o sistema de ultrassom, acoplado ao equipamento, por 60 segundos, a fim de garantir a desaglomeração das partículas. Como meio líquido utilizou-se água destilada e acrescentou-se pirofosfato de sódio como agente dispersante.

Além disso, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura, por meio do equipamento MEV HITACHI TM 3000. A partir das imagens geradas, examinou-se a distribuição granulométrica dos pós já misturados utilizando o programa ImageJ (COLLINS, 2007). Dessa vez, foram estudados os pós antes e após a calcinação a 600 °C.

Ainda, a área superficial específica foi obtida no analisador de área superficial BET da Micromeritics, modelo ASAP 2010.

4.6 Análise termogravimétrica da gelatina

Termogravimetria é uma técnica utilizada para determinar a variação da massa de uma amostra com a mudança de temperatura, sob condições pré programadas. Dessa forma, essa análise foi utilizada a fim de determinar as melhores condições de calcinação para eliminação da gelatina dos corpos de prova.

As curvas de TG foram obtidas por meio de um equipamento TGA 50H Shimadzu, o qual foi calibrado para uma taxa de aquecimento de 2°C / min. Para isso, utilizou-se massas de amostras na ordem de 14 mg e colocadas em suporte aberto de platina. Foram realizadas análises em duas condições distintas de atmosfera, sendo a primeira com ar sintético (80% nitrogênio + 20% oxigênio) e a segunda em atmosfera apenas de nitrogênio, com uma vazão de 50mL/ min, com o intuito de verificar a possibilidade de remover os compostos orgânicos diretamente no forno de sinterização. O intervalo de temperatura utilizado foi entre 30 °C e 700 °C.

4.7 Preparação das amostras

A preparação das amostras ocorreu primeiramente igual ao fluxograma representado no fluxograma na Figura 5, utilizando 30% em volume de teor de sólidos, sendo essa quantidade distribuída entre o pó cerâmico e a gelatina. As concentrações de gelatina foram de 5 e 7 % em massa em relação ao total de sólidos. Além disso, adicionou-se 1% em massa de polietilenoglicol (PEG), como ligante, juntamente com a gelatina, com a finalidade de ajudar no processamento, evitando o empenamento e rachaduras nas amostras antes da sinterização (WU et al., 2015). O meio líquido utilizado para suspensão foi água deionizada e acrescentou-se 2% em massa de poliácrlato de amônio (dispersante), como estabelecido pelos estudos reológicos e de potencial zeta.

Ainda, um estudo comparativo entre o material (mistura de pós já moídos e contendo aditivos) não calcinado e calcinado a 600 °C por 1 hora foi realizado.

Após ajustar o pH para 10,5, adicionou-se 0,2% em massa de lauril sulfato de sódio à suspensão, com o intuito de gerar bolhas após agitação mecânica por 3 minutos. A barbotina formada foi vertida em moldes de silicone, os quais foram posteriormente colocados no congelador por 24 horas. Em seguida, as amostras, já gelificadas, foram retiradas dos moldes e secas em *freeze dryer* por 8 horas.

Posteriormente, as amostras foram levadas para o processo de retirada dos orgânicos, sendo aquecidas a uma taxa de 1°C / min até a temperatura de 600°C e se manteve nessa temperatura por um período de 1 hora, conforme definido pelos estudos termogravimétricos.

Por fim, as amostras foram colocadas em um cadinho com cama de pó de Si₃N₄ e sinterizadas em forno com resistência de grafite (THERMAL TECHNOLOGY). As condições de sinterização adotadas foram 5°C/min até 400 °C em vácuo e, em seguida, a taxa de 10 °C/min até a temperatura final, mantendo-se atmosfera controlada de nitrogênio. As temperaturas finais variaram entre 1450 °C e 1815 °C, com patamar de 1 hora.

Após sinterização, as amostras foram retificadas para realização das análises posteriores. O processo de usinagem ocorreu em uma retifica plana, com rebolo diamantado, com o intuito de padronização das superfícies.

4.8 Densidade

Realizaram-se medidas de densidade a verde das amostras contendo 5% e 7%, em massa, de gelatina em sua composição, além das amostras produzidas com pó previamente calcinado e com 5% de gelatina. Para isso, utilizou-se uma balança eletrônica analítica AUW220D e um paquímetro 150 mm da marca Digimess.

Além disso, após a sinterização, realizou-se a verificação da densidade aparente e da porosidade aparente das amostras. Para isso, foram analisadas 10 amostras de cada condição e se utilizou a metodologia de Arquimedes e água como líquido de imersão.

4.9 Difractometria de raios X

Para análise das fases cristalinas presentes no material após sua sinterização, realizou-se o ensaio de difratometria de raios X, por meio do difratômetro de raios X Brucker D8, com radiação $\text{CuK } \alpha$, na faixa de 2θ de 15 a 70°.

Inicialmente, o estudo foi realizado em duas amostras distintas, ambas sinterizadas em 1815 °C e com variação no teor de gelatina contida em cada processamento, entre 5 e 7% em massa. Primeiramente, foi realizada análise em sua superfície e em seu interior, para verificar possíveis diferenças entre as partes da amostra.

Posteriormente, as análises foram realizadas nas amostras com 5% em massa de teor de gelatina sinterizadas em temperaturas distintas, submetidas à limpeza com solução de HCl (10% em volume), para remoção de possíveis resíduos provenientes da cama de nitreto de silício utilizada na etapa de sinterização e da cola utilizada para retifica das amostras. Apartir dos dados coletados e identificação das fases cristalinas, foi realizada sua quantificação utilizando o método de Rietveld (Profex Refinement version 4.8).

4.10 Microscopia eletrônica de varredura

Por meio do equipamento MEV HITACHI TM 3000, realizou-se a análise por microscopia eletrônica de varredura da mistura do pó de nitreto de silício já moída e contendo os aditivos, antes e depois de ser calcinada em 600 °C por 1 hora. Além disso, foram analisadas também, em suas regiões de fratura, as amostras contendo 5% em massa de gelatina após sinterização em diferentes temperaturas, a fim de verificar sua microestrutura.

A primeira amostra, sinterizada em 1815 °C, foi analisada tanto na superfície quanto em seu interior. Já as demais foram fraturadas e analisadas na região de fratura.

A partir das imagens geradas, utilizou-se o programa ImageJ (COLLINS, 2007) para realizar as análises de tamanho de poros e, também, o índice de circunferência dos poros.

4.11 Ensaio de resistência à compressão

O ensaio baseia-se na compressão da amostra até o momento de sua fratura, analisando a tensão necessária para que ocorra a deformação do material. Assim, registrou-se a tensão no momento da fratura, sendo considerada como sua resistência à compressão.

Utilizando o equipamento de ensaios mecânicos universal (INSTRON 4400R), foram analisadas 7 amostras em cada condição apresentada. Durante os ensaios utilizou-se a célula de carga da máquina de ensaios até 500 Kg e uma velocidade de avanço de 0,5 mm/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise dos pós de partida

Os pós de partida foram caracterizados separadamente para determinar o teor de impurezas contido em cada um deles. Os dados obtidos por fluorescência de raios X estão representados pela Tabela 7.

Tabela 7 - Determinação do teor de impureza, em % em massa, contido nos pós de partida

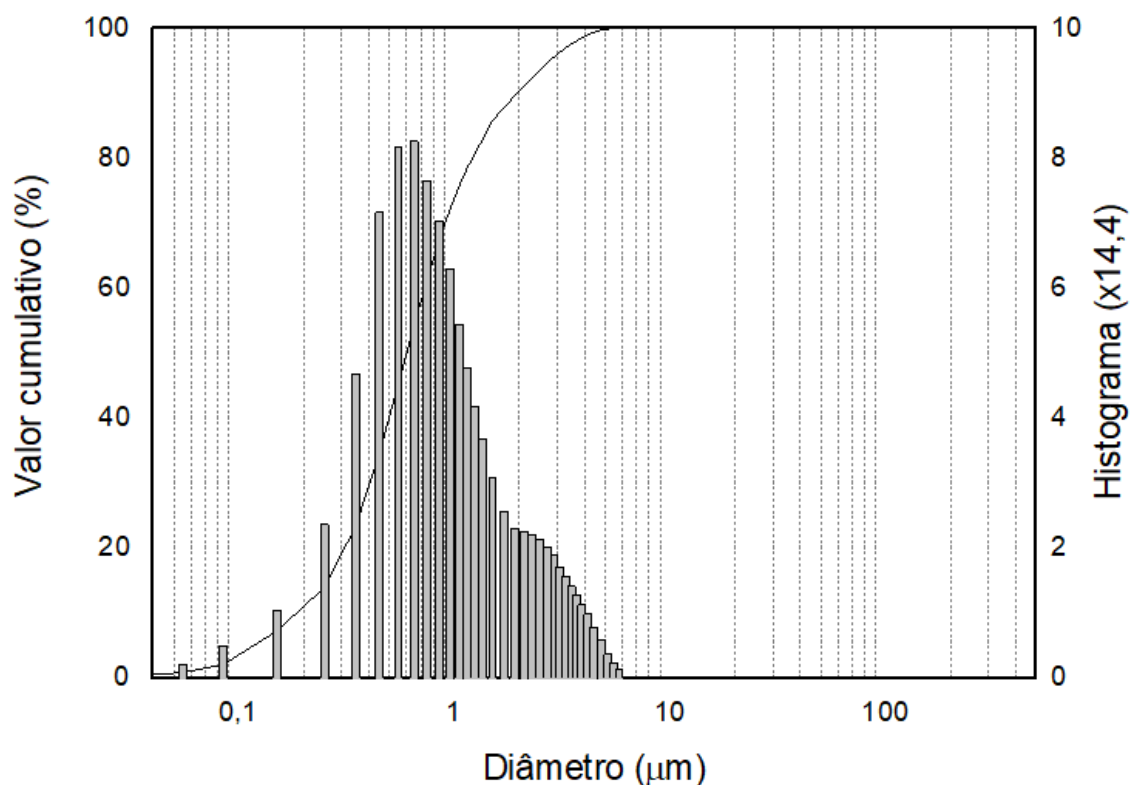
Elemento	Si ₃ N ₄	CaCO ₃	SiO ₂
Si	99,90%		
Cr	0,05%		
Mn	0,04%		
Cu	0,01%		
CaCO ₃		99,32%	
K ₂ O		0,38%	0,19%
SO ₃		0,26%	
CuO		0,03%	0,01%
SrO		0,01%	
SiO ₂			95,16%
Al ₂ O ₃			4,23%
SO ₃			0,34%
Fe ₂ O ₃			0,04%
TiO ₂			0,03%

Fonte: Autor da dissertação.

Como se pode perceber, o nitreto de silício e o carbonato de cálcio apresentam níveis de impureza inferior a 1,0 % em massa. Porém, o SiO₂ apresentou pureza de apenas 95,16%, podendo ser questionável as influências que 4,23% em massa de Al₂O₃ teria nas características do material.

Após a dosagem dos pós nas proporções em massa de 80Si₃N₄-10SiO₂-10CaO, sendo realizada a devida moagem por 24 horas em moinho de bolas para garantir homogeneização e redução do tamanho de partícula, realizou-se análise da distribuição do tamanho das partícula. A distribuição do tamanho das partículas do pó de nitreto de silício, mais aditivos, é exibida na Figura 6. Os dados mostram que o tamanho médio das partículas é de 0,93 µm.

Figura 6 - Distribuição granulométrica do pó de nitreto de silício mais aditivos.

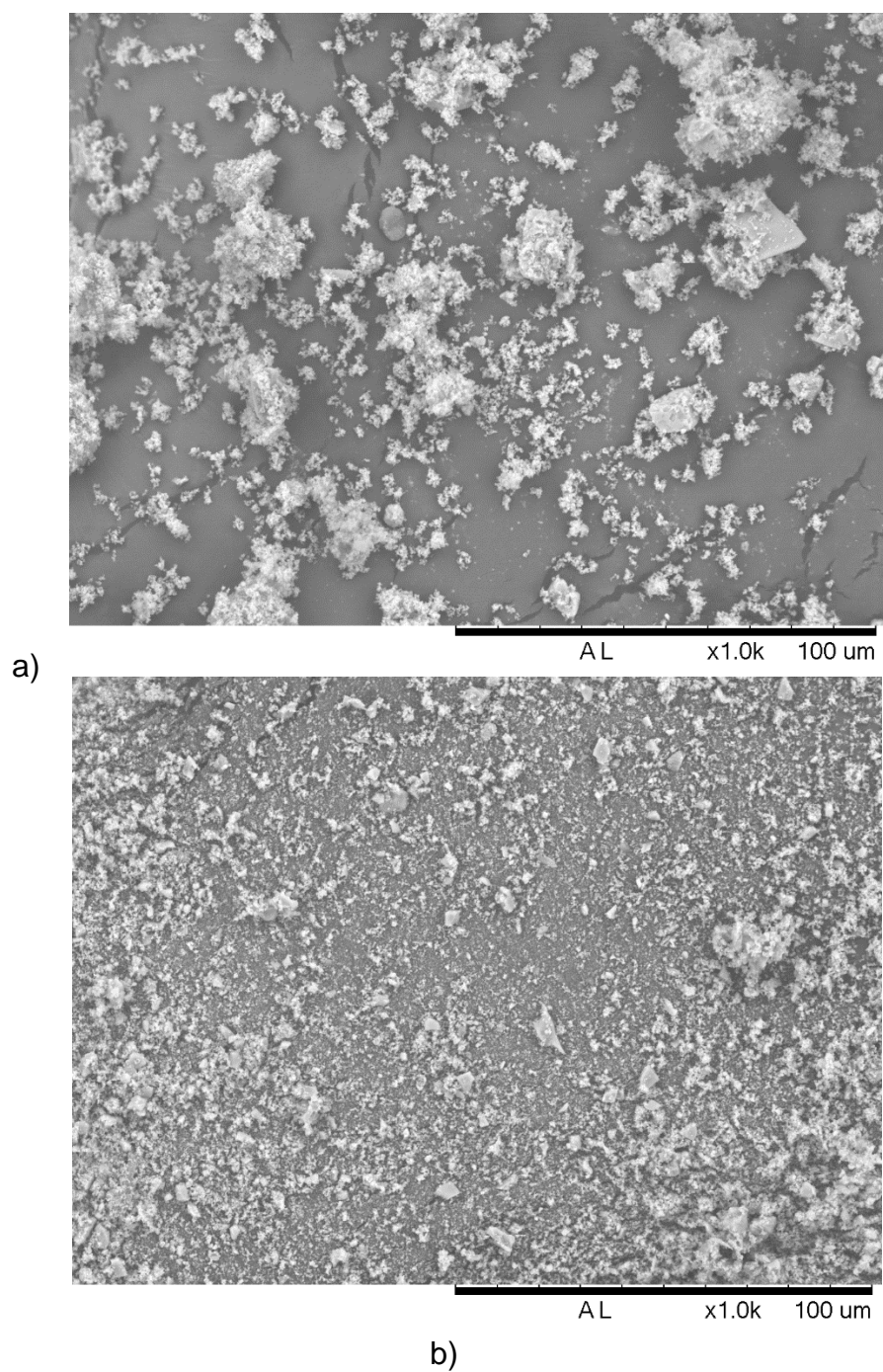


Fonte: Autor da dissertação.

A partir dos dados apresentados pela Figura 6, pode-se perceber que a distribuição granulométrica permanece com pouca variação no tamanho das partículas. Dessa forma, pode-se inferir que a etapa de moagem exibiu bons resultados para diminuição do tamanho das partículas, apresentando um caráter polidisperso.

Posteriormente, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura no pó, tanto calcinado quanto não calcinado. As imagens coletadas de ambos os pós são apresentadas na Figura 7, as quais foram analisadas por meio do programa ImageJ (COLLINS, 2007) e os dados obtidos para a distribuição granulométrica estão representados na Tabela 8.

Figura 7 - Micrografias do pó (a) sem passar pelo processo de calcinação e (b) após processo de calcinação



Fonte: Autor da dissertação.

Tabela 8 - Distribuição do percentual de partículas por faixa de tamanho realizada por análise de imagem das microscopias eletrônicas de varredura

Percentual de partículas	Diâmetro máximo do pó calcinado(μm)	Diâmetro máximo do pó sem ser calcinado(μm)
10 %	0,17	0,25
50%	0,56	0,68
90%	1,81	2,08

Fonte: Autor da dissertação.

Os dados da Tabela 8 e as imagens da Figura 7 mostram que a análise, realizada pelo Cilas 1064 Liquid no pó sem o processo de calcinação, está de acordo com o mostrado nas micrografias. Além disso, o pó, que passou pelo prévio processo de calcinação, apresentou tamanhos de partículas inferiores aos constatados pelo pó original. Este resultado pode ser explicado pela presença de aglomerados das partículas que não passaram pelo processo de sinterização.

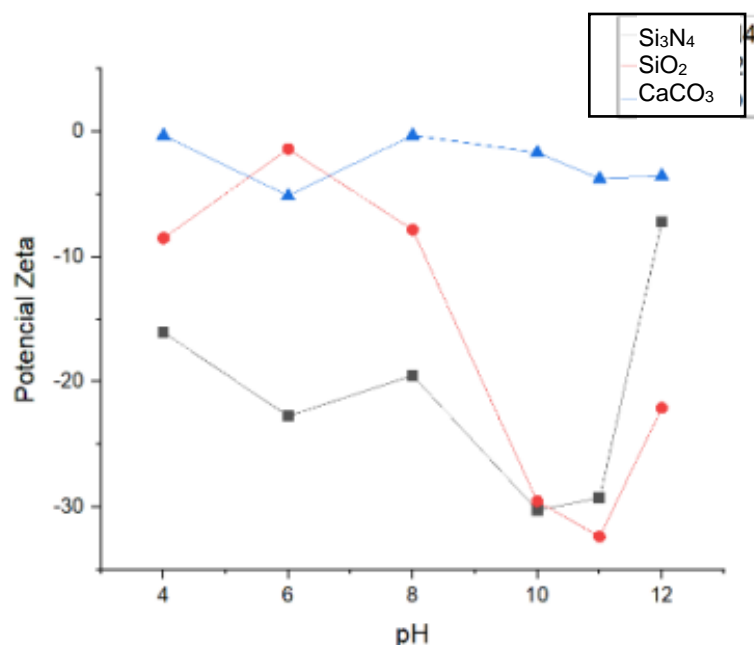
Ainda, os pós passaram pela análise de área superficial BET, a qual acarretou resultados para o pó que passou pelo processo de calcinação e o que não passou de $8,0 \text{ m}^2/\text{g}$ e $8,6 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Assim, pode-se dizer que não há uma variação muito significativa de ambos e colaborando com a justificativa da presença de aglomerados ao invés de partículas com maiores tamanhos e estando de acordo com o apresentado na Figura 7.

5.2 Potencial zeta

Potencial zeta é uma medida relacionada à dupla camada elétrica presente nas partículas, sendo afetada, em uma suspensão, pelo estado de dispersão dos particulados. Quando seu valor é nulo, atinge-se um ponto denominado ponto isoelétrico, no qual haveria um equilíbrio de cargas positivas e negativas na superfície das partículas, as quais se anulam, promovendo uma instabilidade da suspensão. Conforme o valor se afasta de zero, significa que há uma maior densidade de cargas envolvendo a partícula, resultando em uma maior estabilidade coloidal, derivada da força de repulsão de partículas igualmente carregadas. Assim, por meio da determinação do potencial zeta, consegue-se determinar uma faixa de pH na qual a suspensão adquire uma maior estabilidade, facilitando a aquisição de propriedades mais homogêneas (XU, C. et al., 2020; XUEJIAN, L. et al., 2000).

Em um estudo preliminar, observou-se a mudança na mobilidade eletroforética dos componentes que constituem o material com a variação de pH, sendo apresentado na Figura 8. A partir do gráfico gerado, pode-se perceber que os valores, em módulo, de potencial zeta em pH alcalino são superiores, indicando maior estabilidade na suspensão coloidal.

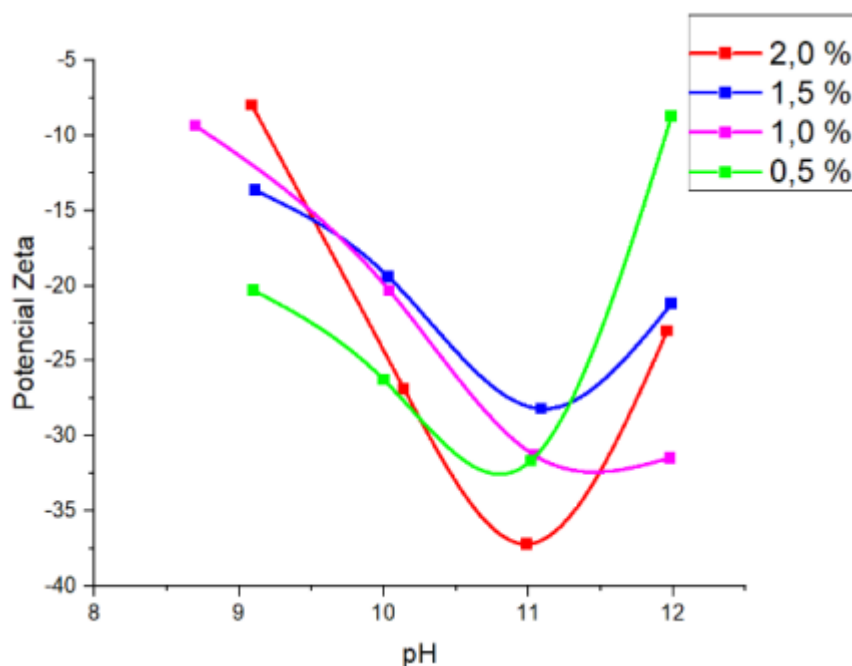
Figura 8 - Influência do pH nos valores de potencial zeta para os pós de Si_3N_4 , SiO_2 e CaCO_3 .



Fonte: Autor da dissertação.

Assim, em um segundo estudo, desta vez com os pós já dosados (com Si_3N_4 , SiO_2 e CaCO_3) e moídos, analisou-se como a estabilidade da suspensão coloidal é influenciada pela adição de um agente dispersante (poliacrilato de amônio) e com a variação do pH no intervalo de 9,0 até 12,0, selecionada em função dos dados da Figura 8. Os resultados podem ser verificados no gráfico observado na Figura 9.

Figura 9 - Influência do pH nos valores de potencial zeta para o pó, dosado e misturado, de Si_3N_4 , SiO_2 e CaCO_3 , com diferentes concentrações de dispersante.



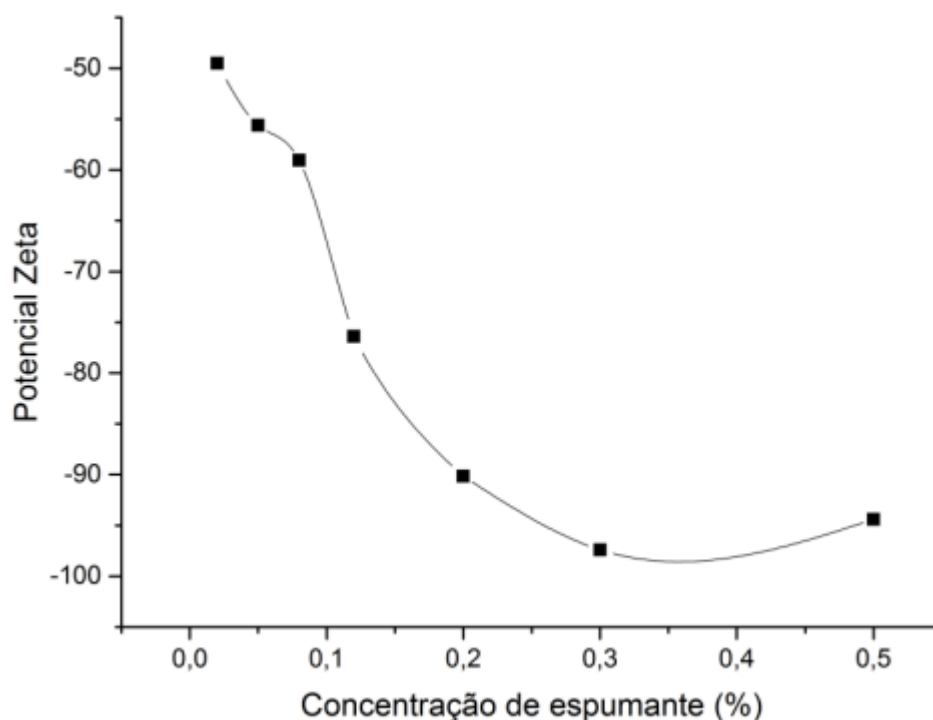
Fonte: Autor da dissertação.

Analisando a Figura 9, observa-se que o potencial zeta da suspensão é amplamente influenciado pela variação de pH, aumentando proporcionalmente e gradualmente em magnitude. Seu valor em módulo é maximizado em pH próximo a 11, independente da proporção de dispersante utilizada, alterando o valor da grandeza, mas mantendo o comportamento da curva. A literatura (XUEJIAN, L. et al., 2000) explica as mudanças, geradas pelas diferentes concentrações de dispersante, pelo aumento da densidade de carga das partículas gerado pela adsorção de grupos de ânions de dispersantes carregados negativamente na superfície das partículas do pó cerâmico.

Assim, independente da proporção de dispersante utilizada, pode-se observar que em faixas de pH entre 10 e 11 a suspensão adquire uma maior estabilidade, esperando-se também uma melhor fluidez. Além disso, pode-se inferir, a partir dos dados apresentados, que a concentração acima de 1% de dispersante seria a mais indicada para ser utilizada durante o processamento deste material, mantendo-se as condições de pH apresentadas anteriormente.

Analogamente aos estudos anteriores, a determinação da quantidade ideal de espumante (lauril sulfato de sódio) a ser empregada foi realizada por meio de estudo de potencial zeta. Porém, diferentemente das análises anteriores, a característica alvo do estudo não é a condição de maior estabilidade da suspensão, mas sim a concentração micelar crítica. Nesse caso, deseja-se determinar o ponto da curva que apresenta mudança em seu comportamento. Assim sendo, a relação existente entre a concentração do agente espumante e o potencial zeta da suspensão é exibida na Figura 10.

Figura 10 - Influência do agente espumante nos valores de potencial zeta da suspensão de Si_3N_4 .



Fonte: Autor da dissertação.

Pode-se observar que em concentrações próximas a 0,2% de surfactante, a curva apresenta uma alteração em seu comportamento original. Este comportamento pode ser explicado pela concentração micelar crítica, descrita como a quantidade de surfactante necessária para que a formação de micelas no líquido ocorra de forma espontânea. As micelas são estruturas de tamanhos na faixa de 10 a 100 nm e caracterizadas por serem moléculas de surfactantes anfífilos distribuídas de forma ordenada as quais se organizam para minimizar a interação das porções hidrofóbicas com as moléculas de água (SCHOLZ, N; BEHNKE, T.; GENGER, U., 2018).

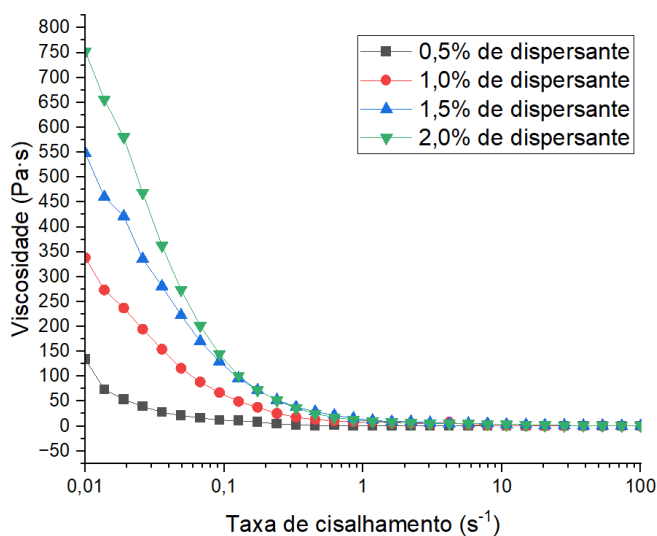
Dessa forma, neste trabalho foram utilizados 0,2% em massa de surfactante, além de 2% de dispersante e condições de pH entre 10 e 11.

5.3 Estudos reológicos

Inicialmente, analisou-se o comportamento da suspensão contendo 30% em volume de sólidos em diferentes teores de dispersantes adicionados. As proporções de dispersante foram calculadas com base na massa de sólidos contida em cada suspensão. Além disso, todas as suspensões foram reguladas para pH próximos a 10,5 antes da realização do estudo. Já durante a preparação, notou-se que a amostra com adição de apenas 0,5% de dispersante apresentou ótima fluidez. Porém, conforme adicionava-se dispersante e, ainda mais após o ajuste do pH, notou-se que as suspensões seguintes já possuíam maior resistência ao escoamento.

Assim, as suspensões obtidas foram submetidas a um estudo reológico preliminar, com intuito de determinar a variação da viscosidade em função da variação da quantidade de dispersante (de 0,5 até 2,0 % em massa). O comportamento da viscosidade da suspensão em relação à taxa de cisalhamento aplicada é exibido na Figura 11.

Figura 11 - Relação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento com diferentes teores de dispersante em massa.



Fonte: Autor da dissertação.

Com base nos dados coletados, pode-se comprovar o que foi relatado visualmente pela amostra. Aquela com 0,5% de dispersante apresentou menor viscosidade, ou seja, seu comportamento era extremamente fluido, mantendo o comportamento conforme variou-se a taxa de cisalhamento.

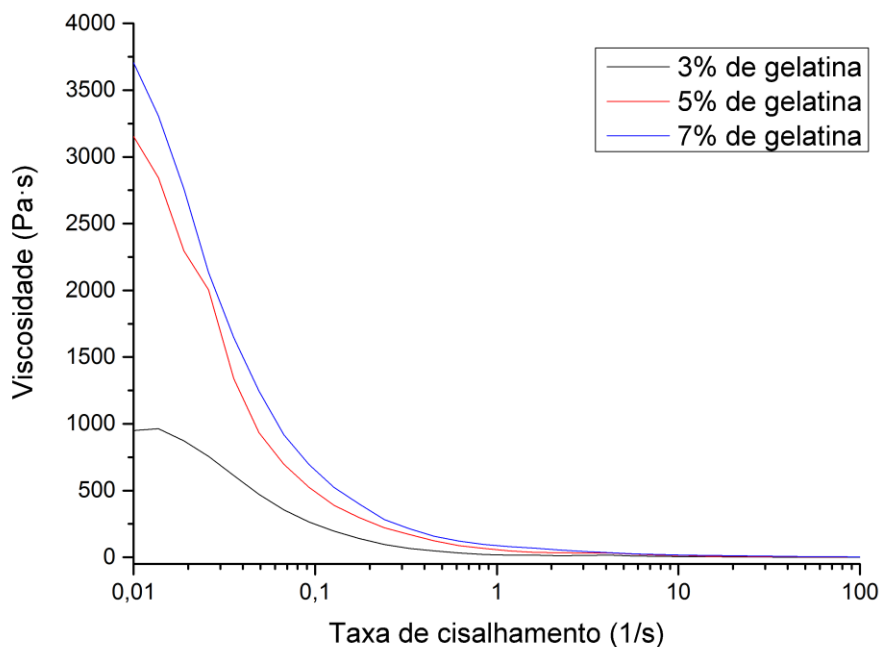
Porém, com a adição de 1,0% de dispersante, houve uma mudança significativa em seu comportamento, apresentando maior viscosidade desde o início. Ainda, ao analisar as concentrações de 1,5% e 2,0% de dispersante, percebeu-se alteração em suas viscosidades iniciais que aumentavam com a adição do dispersante. Além disso, em todos os casos, o comportamento da suspensão apresentou-se próximo ao que seria de um fluido pseudoplástico, reduzindo sua viscosidade consideravelmente com o aumento da taxa de cisalhamento.

A queda significativa de viscosidade que ocorre com aumento da taxa de cisalhamento, visível em todas as concentrações de dispersante, pode ser explicada pela eventual presença de aglomerados na suspensão. Assim, conforme se aumenta a taxa, os aglomerados são desfeitos, liberando líquido que estava em seu interior, justificando o fenômeno. Com a defloculação, as partículas apresentam tamanhos menores e conseguem se movimentar mais facilmente (RIBEIRO, 2008).

Ainda, é conhecido pela literatura que o valor de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ em valores de taxa de cisalhamento entre 10 s^{-1} e 100 s^{-1} é um valor ideal para que ocorra a aeração adequada da barbotina e, ainda, favoreça o processamento via *gelcasting* (MONTANARO et al., 2019). Assim, ao comparar as condições entre 0,5 e 2,0 % em massa de dispersante, percebe-se que todas satisfazem o requisito.

Ainda, outra análise foi realizada da variação apresentada pela viscosidade em função da taxa de cisalhamento, porém dessa vez comparando amostras contendo diferentes teores de gelatina, em relação ao total de sólidos presentes na suspensão. Dessa vez, a quantidade de dispersante foi mantida constante em 2% da massa de nitrato de silício e aditivos. Os dados coletados estão presentes na Figura 12.

Figura 12 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, comparando amostras contendo diferentes teores de gelatina.



Fonte: Autor da dissertação.

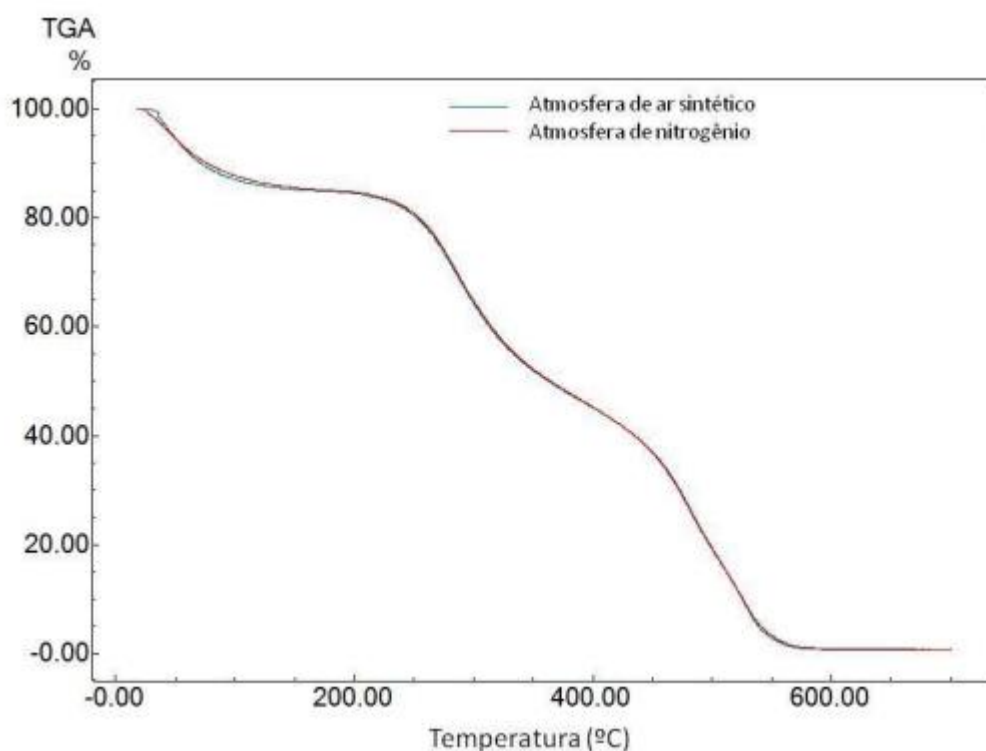
Como se pode observar, o aumento do teor de gelatina incorporado na barbotina apresenta o mesmo fenômeno que o aumento de dispersante, aumentando tanto a viscosidade quanto a tensão de cisalhamento da amostra.

O comportamento das curvas é semelhante ao da amostra sem adição de gelatina, apresentando características próximas de um pseudoplástico. Além disso, o acréscimo do percentual de gelatina tende a aumentar a tensão necessária para que ocorra fluxo da suspensão, justamente pela presença das partículas poliméricas que dificultam o escoamento das partículas.

5.4 Análise termogravimétrica da gelatina

A variação que ocorre com a massa de gelatina, quando submetida a um aquecimento contínuo é apresentada na Figura 13. Além disso, as amostras foram colocadas em duas condições atmosféricas distintas. Assim, pode-se observar que a curva apresenta o mesmo comportamento, tanto em atmosfera de nitrogênio como em ar sintético.

Figura 13 - Análise termogravimétrica de gelatina em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Autor da dissertação.

A curva mostra três eventos em que houve significativa mudança da massa das amostras. Primeiramente, até aproximadamente 100 °C há a ocorrência da perda de umidade da amostra. As duas próximas variações observadas podem ser explicadas como a deterioração dos compostos orgânicos, dos quais a gelatina é constituída. Por fim, em aproximadamente 600°C, ocorre a completa decomposição do material.

5.5 Densidade e área superficial específica

A média da densidade a verde relatada pelas amostras é apresentada pela Tabela 9. Para o cálculo da densidade relativa, os dados foram comparados com a densidade teórica do material ($3,16 \text{ g/cm}^3$), calculada pela regra das misturas.

Tabela 9 - Densidade a verde das amostras contendo diferentes teores de gelatina em massa.

Teor de gelatina	Densidade a verde (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
5 %	$0,38 \pm 0,01$	12 ± 2
5 %*	$0,40 \pm 0,01$	13 ± 3
7 %	$0,23 \pm 0,01$	7 ± 1

* Amostras produzidas com pó previamente calcinado

Fonte: Autor da dissertação.

Como pode ser observado pelos dados da Tabela 9, uma maior quantidade de gelatina acarreta uma menor densidade a verde do material. Isso se dá pelo fato de o polímero possuir densidade inferior ao material cerâmico. Dessa forma, aumentando-se a proporção de gelatina na amostra, a tendência é que sua densidade a verde seja reduzida.

Além disso, as peças produzidas com pó previamente calcinado apresentam uma densidade a verde ligeiramente superior àquelas produzidas com o outro pó. Como apresentado na Figura 7, o pó calcinado possui menos aglomerados, o que favorece a sua compactação durante a produção da amostra. Consequentemente, gera-se uma maior densidade do que amostras produzidas com pó com maior número de aglomerados.

As amostras foram sinterizadas nas temperaturas de $1450 \text{ }^\circ\text{C}$, $1550 \text{ }^\circ\text{C}$, $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, $1650 \text{ }^\circ\text{C}$, $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1815 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, algumas amostras foram produzidas utilizando pó previamente calcinado. Os dados obtidos de suas densidade e porosidade aparente são apresentadas na Tabela 10

Tabela 10 - Densidade e porosidade aparente das amostras contendo 5 e 7 % em massa de gelatina, após sinterização em temperatura distintas.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Calcinação	Densidade aparente (g/cm^3)	Densidade relativa (%)	Porosidade aparente (%)
1815*	Não	$0,64 \pm 0,07$	$20,2 \pm 2,1$	56 ± 6
1815	Não	$0,74 \pm 0,09$	$23,4 \pm 2,3$	62 ± 5
1700	Não	$0,64 \pm 0,04$	$20,2 \pm 1,4$	66 ± 3
1650	Não	$0,62 \pm 0,11$	$19,6 \pm 3,7$	69 ± 4
1650	Sim	$0,52 \pm 0,12$	$16,5 \pm 2,4$	72 ± 8
1600	Não	$0,59 \pm 0,08$	$18,7 \pm 1,9$	74 ± 7
1600	Sim	$0,48 \pm 0,06$	$15,2 \pm 2,2$	79 ± 6
1550	Não	$0,55 \pm 0,05$	$17,4 \pm 1,5$	76 ± 2
1550	Sim	$0,46 \pm 0,04$	$14,6 \pm 1,7$	83 ± 5
1450	Não	$0,51 \pm 0,06$	$16,1 \pm 2,1$	80 ± 3

* Amostra com 7 % em massa de gelatina

Fonte: Autor da dissertação.

Como se pode observar, o aumento do teor de gelatina utilizado no processamento não interferiu de forma significativa na porosidade e na densidade do material.

No entanto, quanto maior a temperatura, há uma tendência no aumento da taxa de densificação da amostra resultante, reduzindo sua porosidade aparente.

Importante salientar que as amostras processadas nas condições de 5% em massa de gelatina e sinterizadas em temperaturas de 1450, 1550, 1600, 1650 e 1700°C foram produzidas utilizando um molde menor do que as amostras sinterizadas em 1815 °C.

As primeiras amostras produzidas com um molde maior apresentaram fragilidade visivelmente superior às outras, com um grande número de trincas. A explicação encontrada para o fenômeno em questão foi a viscosidade da suspensão no momento de verter para o molde, sendo que suspensões muito espessas ou muito fluidas, devido a variação da temperatura, apresentam grandes chances de ocasionarem trincas no produto final. Isso pode ser devido ao não correto preenchimento das cavidades do molde pela suspensão muito espessa e, também, pela segregação de bolhas para a superfície quando a suspensão apresenta viscosidade reduzida.

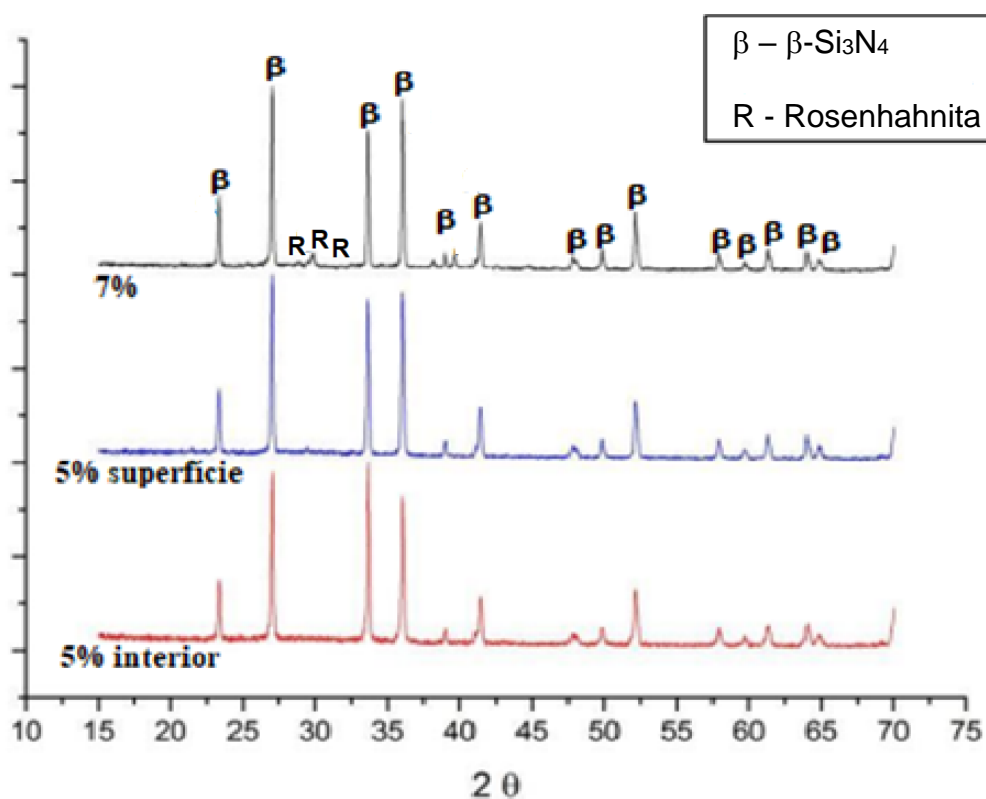
Mesmo assim, amostras, preparadas posteriormente com um maior controle da temperatura no momento de verter a barbotina no molde, resultaram em menor número de defeitos, mesmo não apresentando significativa mudança nos valores de densidade e porosidade aparente.

Além disso, é possível perceber uma leve diferença entre os valores de densidade e porosidade das amostras que foram produzidas com pó previamente calcinado e àqueles obtidos com pó não calcinado (amostras sinterizadas a 1550, 1600 e 1650 °C, apresentadas na Tabela 12). Utilizando o pó calcinado, as peças produzidas tendem a apresentar uma densidade inferior àquelas que não o utilizaram.

5.6 Difractometria de raios X

Em um estudo inicial, foram verificadas possíveis diferenças microestruturais entre as amostras produzidas com 5 e 7%, em massa, de gelatina. Além disso, a amostra contendo 5% de gelatina foi fraturada e analisada tanto sua superfície quanto seu interior. Os dados coletados por difratometria de raios X das amostras sinterizadas a 1815 °C por 1 hora são representados pela Figura 14.

Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras com 5% e 7% em massa de gelatina em seu processamento sinterizadas a 1815 °C por 1 hora, sendo a de 5% realizada tanto no interior da amostra quanto na superfície. β - Si_3N_4 (β); Rosenhahnita (R).

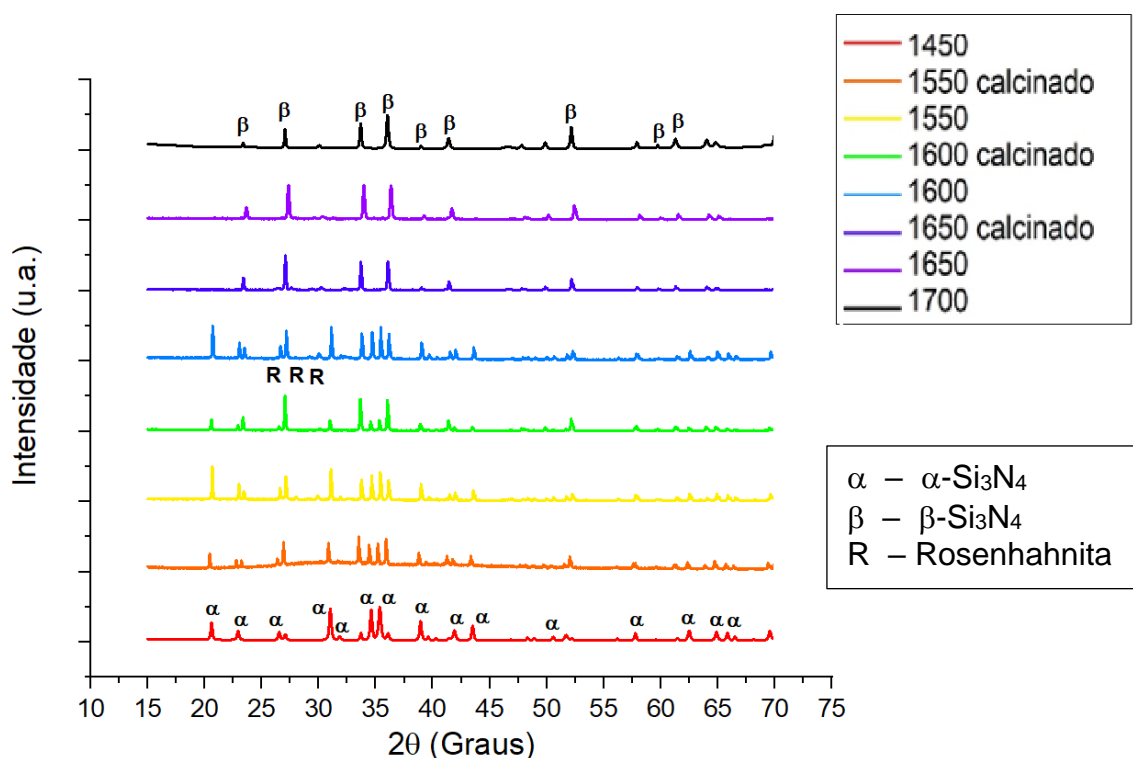


Fonte: Autor da dissertação.

Os difratogramas acima mostram a presença de fase β de nitreto de silício e a ausência de fase α , indicando que na temperatura de 1815 °C ocorre a transformação total entre as fases. Além disso, pouca quantidade de rosenhahnita ($\text{HCa}_3[\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})]$, estrutura cristalina triclinica) foi encontrada nas amostras, indicando a formação desta fase secundária no contorno de grão, geradas a partir dos aditivos presentes no pó de partida. Ambos os aditivos contribuem para a sinterização do nitreto de silício, formando uma fase líquida, a qual dissolvem as partículas de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, com reprecipitação da fase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ e, conseqüente densificação do material, com redução da porosidade.

Para a segunda parte do estudo, as amostras foram lavadas com uma solução com HCl (10% em volume), visando remover resíduos da amostra que poderiam interferir nas análises. Os difratogramas de raios X das amostras que utilizaram 5% em massa de gelatina durante o processamento e foram sinterizadas em 1450 °C, 1550 °C, 1600 °C, 1650 °C e 1700 °C por 1 hora, sendo algumas processadas com pó previamente calcinado e outras não, são apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Difratograma de raios X das amostras que utilizaram 5% em massa de gelatina durante o processamento e foram sinterizadas em 1450 °C, 1550 °C, 1600 °C, 1650 °C e 1700 °C por 1 hora, sendo algumas processadas com pó previamente calcinado e outras não.



Fonte: Autor da dissertação.

Partindo do difratograma da Figura 15, foi possível determinar quantitativamente as proporções de cada fase na amostra. Os dados coletados foram compilados na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise quantitativa das fases cristalinas identificadas das amostras com 5 % em massa de gelatina e sinterizadas em 1550°C, 1600°C e 1650°C por 1 hora, sendo algumas processadas com pó previamente calcinado e outras não.

Temperatura (°C)	Calcinação	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Rosenhahnita
1650	Não	0,3%	89,3%	10,4%
1650	Sim	2,7%	91,2%	6,2%
1600	Não	56,8%	36,3%	6,9%
1600	Sim	27,4%	69,2%	3,4%
1550	Não	60,2%	32,9%	6,9%
1550	Sim	43,6%	46,7%	9,7%

Fonte: Autor da dissertação

Analisando a Figura 15, pode-se perceber que a amostra sinterizada em 1450°C apresentou baixa transformação das fases de nitreto de silício, de α para β . Porém, nas demais temperaturas, a presença de fase α decaiu significativamente. Resultados mais satisfatórios desta transformação são atingidos ao utilizar temperatura de sinterização de 1650°C.

Ainda, pode-se notar que há uma diferença significativa na microestrutura das amostras processadas com pó previamente calcinado e aquelas produzidas com pó sem o processo de calcinação. As amostras que foram processadas com pó calcinado apresentam uma quantidade significativamente superior de fase β do que as outras produzidas com o outro pó, o que pode ser averiguado até a temperatura de sinterização de 1600 °C. Uma possível justificativa seria a presença de uma maior quantidade de sílica produzida durante o processo de calcinação, aumentando a quantidade de fase líquida na temperatura de sinterização e, conseqüentemente, favorecendo a transformação $\alpha \rightarrow \beta$.

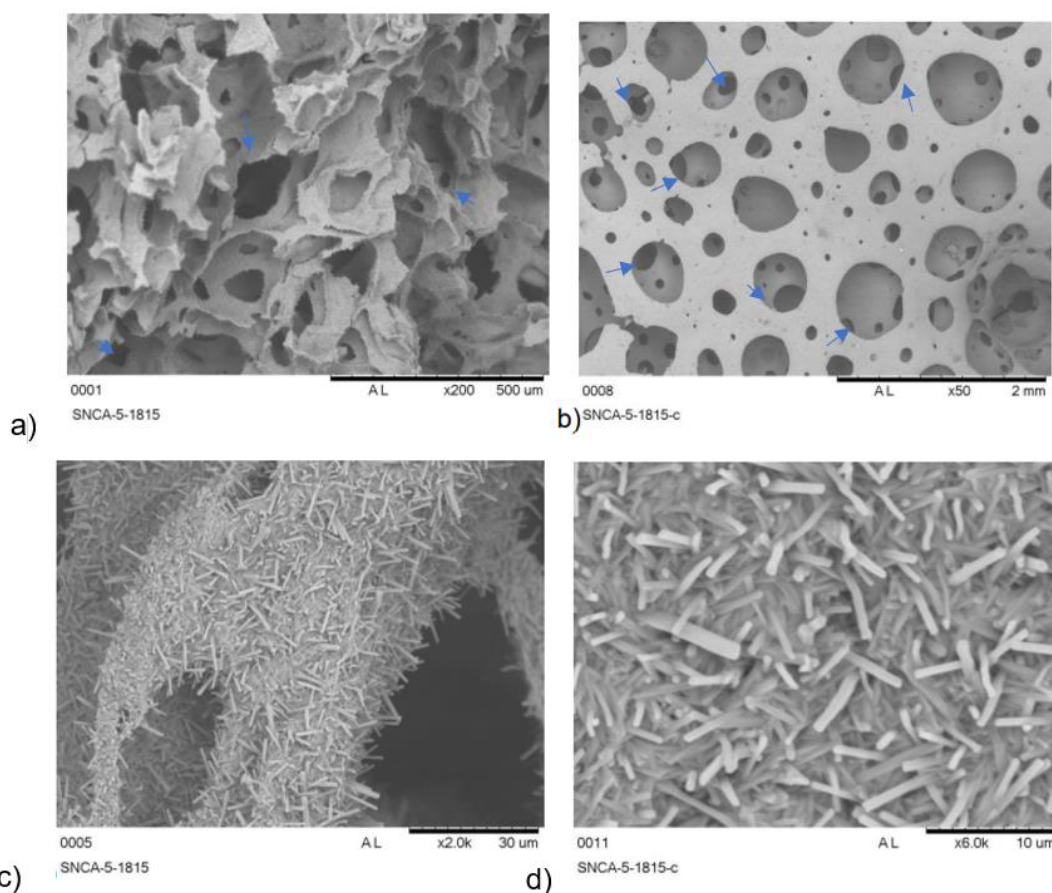
A partir de 1650 °C as quantidades de β -Si₃N₄, nas amostras produzidas com os pós distintos, não apresentaram diferenças significativas. Nessa temperatura, a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ foi significativamente maior do que nas demais temperaturas de sinterização. Apesar disso, houve a presença de fase α residual, indicando que a transformação não foi completada.

5.7 Microscopia eletrônica de varredura

Em um estudo preliminar, a fim de analisar a microestrutura das peças após sinterização, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura na amostra com 5% em massa de teor de gelatina.

Assim, foram coletadas imagens tanto do interior, quanto da superfície da amostra sinterizada a 1815°C, como se pode observar pela Figura 16, com o intuito de verificar possíveis diferenças entre a microestrutura da superfície da amostra e de seu interior.

Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra não calcinadas, com 5% de gelatina, sinterizada a temperatura de 1815°C, indicando os poros interconectados por meio de setas, sendo: (a e c) superfície; (b e d) interior.



Fonte: Autor da dissertação

Pode-se perceber que a amostra se mantém bastante porosa em toda sua estrutura. Porém, há diferenças significativas no formato e tamanho dos poros entre a superfície e o interior da amostra, como pode ser observado na Figura 16a e 16b.

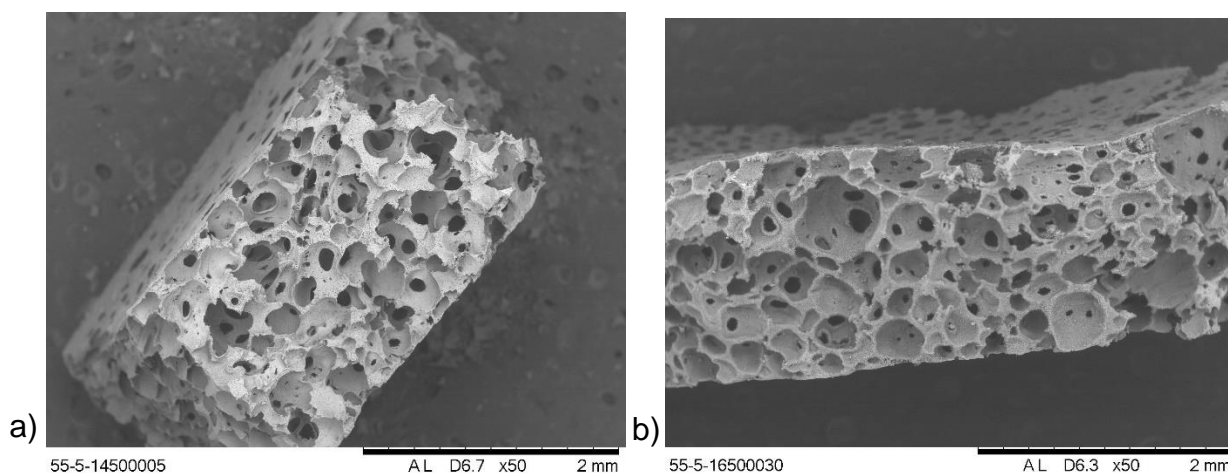
Na superfície há uma rugosidade maior, com poros que não apresentam formato esférico, podendo ser ocasionado pelos defeitos de superfície, como interação da suspensão com o molde. Os poros mantêm o formato esférico das bolhas que formaram a espuma, além de se apresentarem interconectados. O resultado é favorável para a regeneração óssea e minimiza os danos à resistência mecânica, uma vez que as tensões mecânicas são reduzidas em poros com geometria esférica. Além disso, as características apresentadas por essa microestrutura favorecem a vascularização e manutenção do tecido ósseo. Isso mostra que o material seria propício para utilização em implantes (DEL VALLE et al., 2007; ORTEGA, et al., 2003).

Ainda, as propriedades do material poroso não são afetadas unicamente pelo formato dos poros presentes, mas também pelo tamanho e, especialmente, formato dos grãos cerâmicos. As Figuras 16c e 16d corroboram os resultados apresentados na difração de raios X, apresentando uma total transformação $\alpha \rightarrow \beta$. A amostra exibe grãos alongados, os quais são típicos da fase cristalina β do nitreto de silício, devido ao formato hexagonal de sua célula unitária. Esses apresentam características

anisotrópicas, uma vez que duas propriedades são diferentes dependendo da direção em que a tensão é aplicada.

Em uma segunda parte do estudo, foram observadas as variações que ocorreram na microestrutura do material ao variar a sua temperatura de sinterização. As amostras assim produzidas apresentaram homogeneidade em sua estrutura, como pode ser exemplificado pela Figura 17.

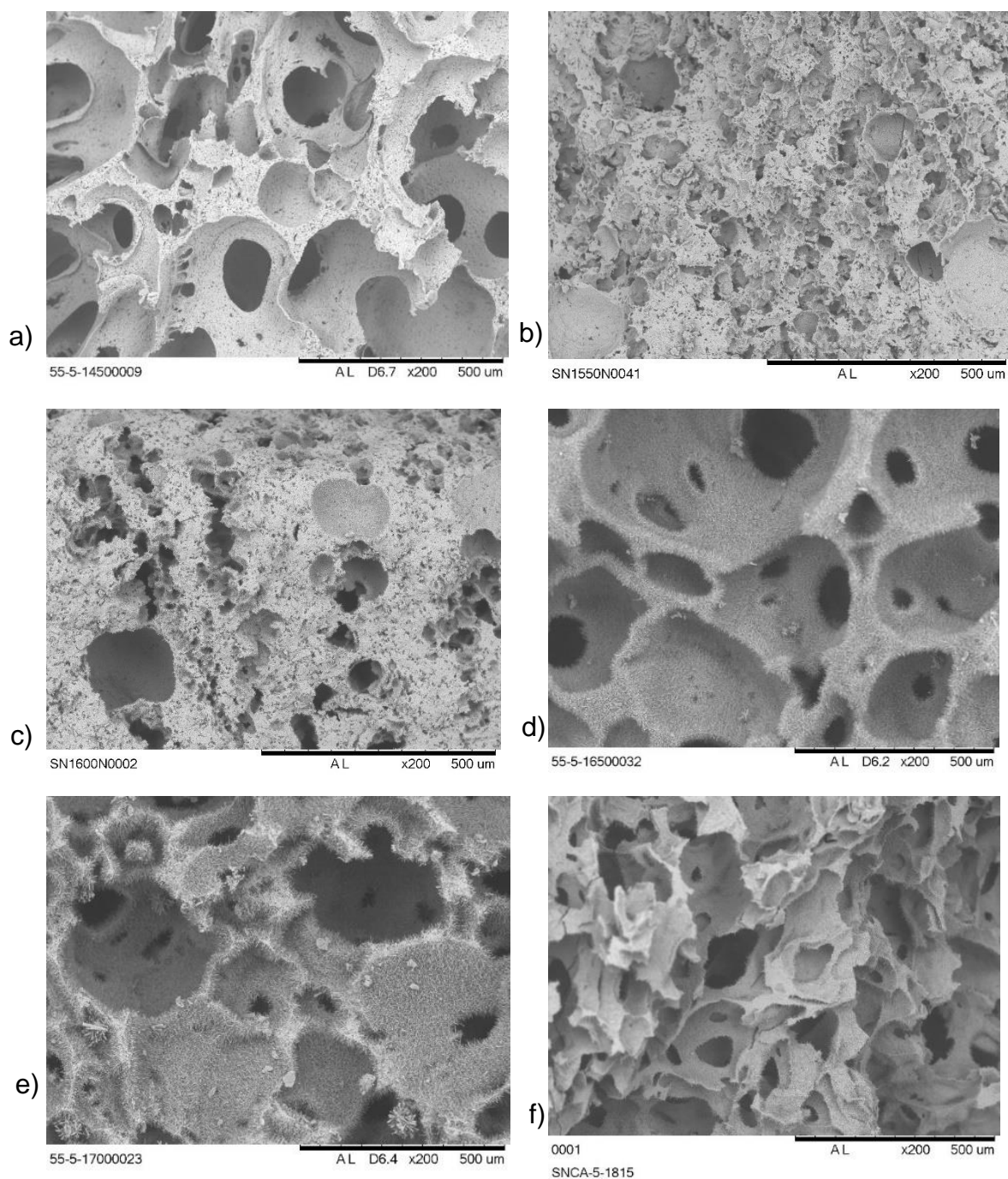
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras não calcinadas, contendo 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1450°C, b) 1650°C



A comparação entre as imagens de microscopia das diferentes amostras processadas com pó sem calcinação, com 5% em massa de gelatina e sinterizadas nas temperaturas de 1450°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C, 1700°C e 1815°C por 1 hora é exibida pela Figura 18 e Figura 19.

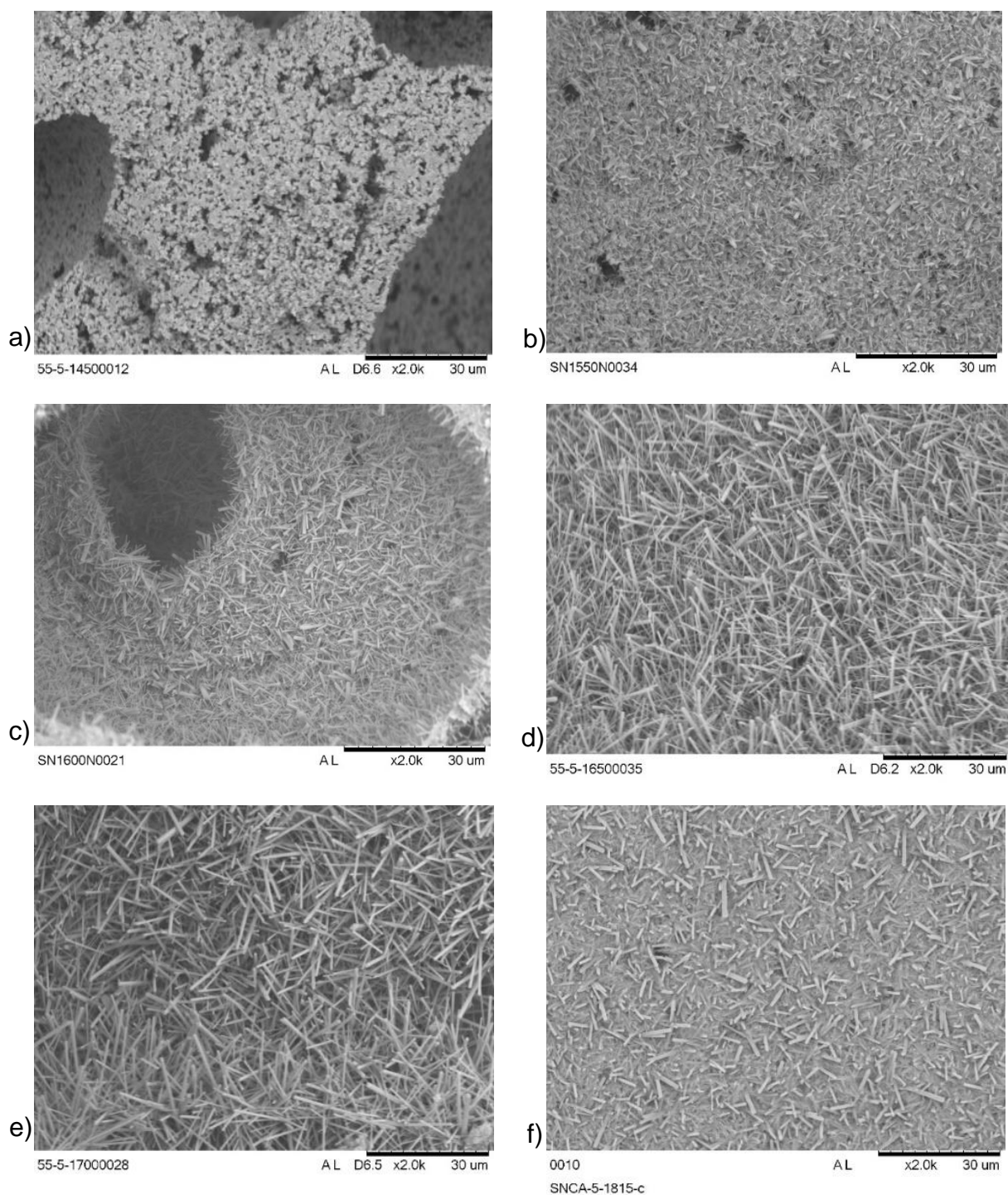
Ainda, algumas amostras foram produzidas utilizando pó previamente calcinado, sendo também expostas suas micrografias na Figura 20.

Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras não calcinadas, contendo 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1450°C, b) 1550°C, c) 1600°C, d) 1650°C, e) 1700°C, f) 1815°C.



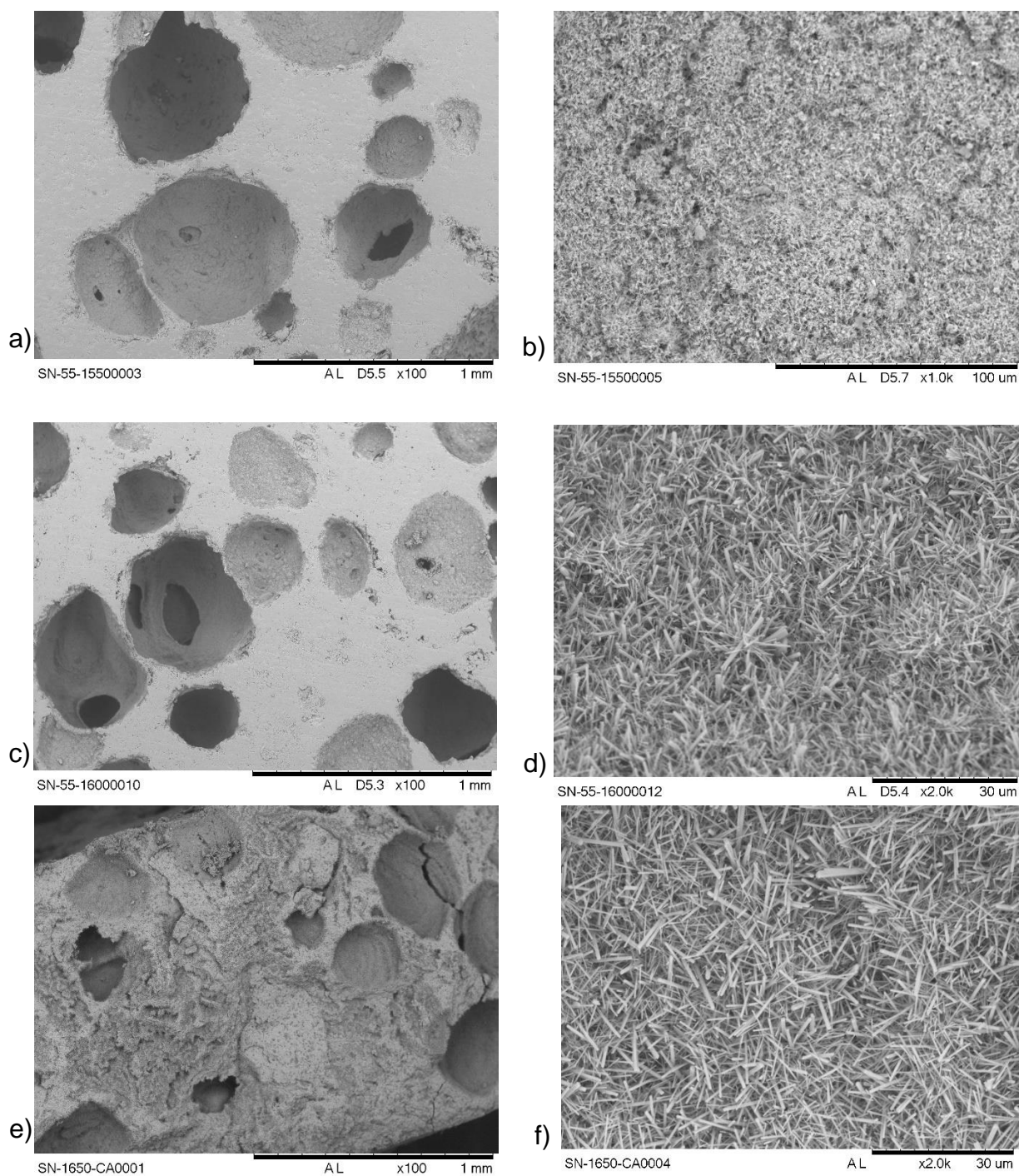
Fonte: Autor da dissertação

Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras não calcinadas, com 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1450°C, b) 1550°C, c) 1600°C, d) 1650°C, e) 1700°C, f) 1815°C.



Fonte: Autor da dissertação

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras produzidas com pó previamente calcinado, contendo 5% em massa de gelatina, após sinterização por 1 hora a: a) 1550°C, b) 1550°C, c) 1600°C, d) 1600°C, e) 1650°C, f) 1650°C.



Fonte: Autor da dissertação

A partir das imagens coletadas, realizou-se análise das mesmas para verificar as características dos poros presentes. Os dados coletados estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Diâmetro médio e índice de circunferência dos poros apresentados nas amostras, produzidas com pó submetido e não submetido ao processo de calcinação, contendo 5% em massa de gelatina e sinterizadas em temperaturas distintas.

Temperatura (°C)	Calcinação	Diâmetro Médio (mm)	Índice de Circunferência
1450	Não	153 ± 5	0,73 ± 0,02
1550	Sim	190 ± 2	0,79 ± 0,07
1550	Não	148 ± 3	0,71 ± 0,03
1600	Sim	161 ± 7	0,82 ± 0,05
1600	Não	142 ± 4	0,75 ± 0,04
1650	Sim	147 ± 5	0,83 ± 0,02
1650	Não	138 ± 6	0,77 ± 0,05
1700	Não	121 ± 8	0,70 ± 0,04
1815	Não	110 ± 6	0,76 ± 0,06

Fonte: Autor da dissertação

Conforme pode ser observado nas Figuras 17 a 20, os poros apresentados possuem diâmetro maior do que 100 mm, configurando-os como macroporos. A macroporosidade apresenta vantagens para o crescimento de tecido ósseo, uma vez que este consegue penetrar os poros com facilidade, favorecendo o prosseguimento da osteocondução. (ORTEGA, et al., 2003)

Além do mais, os poros com diâmetros inferiores que também se apresentam presentes, interferem de maneira positiva para a fixação do material, devido a rugosidade superficial que acarretam. Estes podem permitir a difusão iônica que ocorre entre o implante e o plasma sanguíneo, contribuindo para o estabelecimento de cargas superficiais, as quais definem a interação presente na interface. (RAFFAINI; GANAZZOL, 2007; MEREDITH et al., 2007)

Já o índice de circunferência nos mostra o quanto esférico são os poros apresentados, sendo 1 (um) o valor para um círculo perfeito. Assim, quanto mais longe desse valor, menos esféricos seriam os poros. Como pode ser observado na Tabela 12, o índice em todos os casos se apresenta relativamente alto, indicando um bom resultado das bolhas geradas pela presença de surfactante.

Ainda, ao utilizar maiores ampliações no microscópio, como pode ser observado na Figura 19, pode-se verificar algumas mudanças que ocorrem na microestrutura do material quando sinterizado em temperaturas distintas.

Há uma grande diferença microestrutural que ocorre gradualmente com o aumento da temperatura, mas pode ser analisada nitidamente na Figura 19 ao comparar as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1450°C e 1600°C. A mudança em questão seria a transformação de fase do nitreto de silício $\alpha \rightarrow \beta$. Inicialmente, o pó de partida de nitreto de silício é formado majoritariamente pela fase α , caracterizada por partículas arredondadas. Porém, em temperaturas mais elevadas ocorre maior transformação dessa fase para β , caracterizada por partículas alongadas. As imagens condizem com os dados apresentados anteriormente pelos difratogramas de raios X. As partículas arredondadas (fase α) decaem

quantitativamente com o aumento da temperatura de sinterização, sendo substituídos por partículas alongadas (fase β).

A fase β , por sua vez, é responsável por grande parte das características que tornam o nitreto de silício propício para aplicações biomédicas, entre elas as boas propriedades mecânicas que são significativamente superiores às apresentadas pela fase α .

Outra mudança perceptível é a redução da porosidade entre os grãos de β - Si_3N_4 conforme a temperatura aumenta, gerando uma densificação do material. Os poros gerados também apresentam uma leve variação com o aumento da temperatura, partindo de um diâmetro médio de 153 nm nas amostras sinterizadas em 1450 °C e reduzindo até 110 nm ao aumentar a temperatura de sinterização para 1815 °C. Como era de se esperar, o fenômeno da densificação é favorecido em maiores temperaturas de sinterização, sendo bastante evidente pelas imagens e explicando as diferentes densidades apresentadas anteriormente.

Ainda, com auxílio dos dados de difração de raios X foi possível notar que as amostras produzidas com pó previamente calcinado apresentam uma maior taxa de transformação entre as fases α e β , analisando as amostras sinterizadas nas mesmas temperaturas. Já pelas micrografias apresentadas nas Figuras 17 a 19, é perceptível uma mudança na distribuição dos poros em função do tratamento prévio de calcinação. Nas estruturas produzidas com pó calcinado, mostradas na Figura 20, os poros se mantêm mais isolados do que os das amostras produzidas com pó não calcinado, diminuindo a proporção de poros interconectados, o que é prejudicial aos processos de osteocondução e osteoindução.

5.8 Ensaio de resistência à compressão

A partir da Tabela 13 podem-se analisar as diferenças nos valores de resistência à compressão das amostras produzidas tanto com o pó calcinado e não calcinado, sinterizadas a 1550, 1600, 1650 °C por 1 hora.

Tabela 13 - Resistência à compressão das amostras sinterizadas em temperaturas distintas, utilizando pó calcinado e não calcinado.

Temperatura (°C)	Calcinação	Resistência à compressão (MPa)
1650	Não	303 ± 11
1650	Sim	286 ± 10
1600	Não	230 ± 10
1600	Sim	222 ± 8
1550	Não	211 ± 9
1550	Sim	183 ± 5

Fonte: Autor da dissertação

Como podem ser observadas, as resistências mecânicas das amostras produzidas com pó calcinado são ligeiramente inferiores àquelas sinterizadas nas mesmas condições que utilizaram pó não calcinado no processamento. Esse comportamento pode ser atribuído à maior porosidade aparente das amostras

obtidas com o pó calcinado, reduzindo à área de aplicação de carga e aumentando a concentração de tensões na microestrutura.

Além disso, quanto menor a temperatura de sinterização submetida ao material, menor foi sua resistência, podendo ser relacionado ao fato da menor densificação causada pelas temperaturas mais baixas, aumentando a proporção de poros na estrutura.

Segundo Matsunaka e Frantz (2021), para a aplicação do biomaterial como *scaffold*, a sua resistência à compressão deve ser próxima à do osso cortical, entre 100 e 230 MPa. Assim, para essa finalidade, as amostras sinterizadas nas temperaturas de até 1600 °C apresentaram valor de resistência mais próximos ao almejado. Vale ressaltar que uma certa quantidade de α -Si₃N₄ colaborou para a redução da propriedade mecânica e, assim, a aproximou dos valores teóricos para o osso cortical.

6 CONCLUSÃO

As análises de potencial zeta mostraram alteração significativa dos valores com a alteração do pH da suspensão. Aquelas com comportamento alcalino apresentaram melhores condições de estabilidade, principalmente com pH próximos a 11.

Além disso, a presença de poliacrilato de amônio se mostrou eficiente para melhorar as condições de dispersão do pó cerâmico, sendo seu potencial zeta otimizado em valores de 2% em massa, em relação ao nitrato de silício contido no meio líquido. Ainda, analisando as mudanças geradas pela adição de espumante determinou-se que a concentração micelar crítica se encontra na proporção de 0,2% em massa de sólido.

Ao analisar as microestruturas e as densidades das amostras, possibilita-se a conclusão de que as alterações na quantidade de gelatina não modificaram significativamente os resultados nas amostras após sua sinterização. Porém, as mesmas análises indicaram maior densificação do material conforme se aumentou a temperatura de sinterização. Já o prévio processo de calcinação do pó reduziu a densificação do material em comparação com aqueles produzidos nas mesmas condições, mas com o pó sem ser calcinado.

Todas as amostras apresentaram macroporos interconectados e uma taxa superior de transformação entre as fases de nitrato de silício α para β , com o aumento da temperatura de sinterização. Além disso, identificou-se uma fase cristalina secundária denominada Rosenhahnita em quantidades significativas em todas as amostras estudadas.

As amostras produzidas com pó previamente calcinado não mostraram uma estrutura de poros propícia para a aplicação, visto que os poros se apresentaram isolados, não exibindo interconectividade. Sendo assim, o material não é qualificado para ser utilizado com a finalidade de *scaffold*.

Ainda, a partir dos dados de resistência mecânica pode-se concluir que todas as condições geraram amostras com propriedades próximas àquela do osso cortical, sendo as produzidas em 1650°C as únicas que ultrapassam os valores de resistência à compressão do osso cortical.

Assim, amostras obtidas com temperatura de sinterização entre 1600 e 1650 °C mostraram-se propícias para a aplicação em questão. Temperaturas maiores tendem a comprometer a porosidade aparente e a interconectividade dos poros, além de aumentar a resistência mecânica além daquela do osso cortical, podendo inviabilizar sua utilização como substituto do mesmo.

Por fim, é possível concluir que as amostras produzidas com o pó sem passar pelo processo prévio de calcinação e em temperatura de sinterização de 1600 °C foram as mais propícias para utilização como reparador ósseo. Porém, para o aprimoramento do projeto seria interessante um estudo visando o aumento do tamanho dos poros, visto que para aplicação em questão são preferíveis poros com diâmetros superiores a 200 μm . Para isso, pode-se substituir o surfactante utilizado ou, ainda, apenas acrescentar um outro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLFSSON, E. Gelcasting of Zirconia Using Agarose. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 89, n. 6, p. 1897-1902, 2006.

AMARAL, M.I. S. **Sinterabilidade e comportamento biológico de compósitos bioativos de Matriz de Nitreto de Silício**. Dissertação (Engenharia de Materiais) - Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal), 2001.

ARANDA, M.; TORRE, A.; REINA, L. Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products. **Reviews in Mineralogy & Geochemistry**. v. 74, p. 169-209, 2012.

ARMENTANO, I. et al. Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review. **Polymer Degradation and Stability**. v. 95, n. 11, p. 2126-2146, 2010.

ASMANI, M. et al. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, n. 8, p. 1081-1086, 2001.

BADRAN, Z. et al. Silicon Nitride (Si_3N_4) Implants: The Future of Dental Implantology? **Journal of Oral Implantology**. v. 43, n. 3, p. 240-244, 2017.

BARSOUM, M. **Fundamentals of Ceramics**. New York: Mc Graw-Hill, 1997.

BIRD, E.; KIVELL, T.; SKINNER, M. Cortical and trabecular bone structure of the hominoid capitate. **Anatomical Society Willey**. v. 239, p. 357-373, 2020.

BOVISOVA, K. et al. Porous silicon nitride ceramics designed for bone substitute applications. **Ceramics International**. v. 39, p. 8355-8362, 2013.

BRANDI, J. et al. Gelcasting of alumina-chitosan beads. **Ceramics International**. v. 37, n. 4, p. 1231-1235, 2011.

BRANDT, G. Ceramics Cutting Tools. **Industrial Ceramics**. v. 21, p. 169-172, 2001.

BROOK, R. J.; CAHN, R.W.; BEVER, M.B. **Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials**. Oxford: Pergamon Press, 1991.

CAI, K.; HUANG, Y.; YANG, L. Alumina gelcasting by using HEMA system. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 25, p. 1089-1093, 2005a.

CAI, K.; HUANG, Y.; YANG, J. L. A Synergistic Low-Toxicity Gelcasting System by Using HEMA and PVP. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 88, p. 3332-3337, 2005b.

CAILLAHUA, M. C. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de nitreto de silício a partir da reação química em fase vapor.** Rio de Janeiro: 2018. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, 2018.

CALLISTER, J.W.D. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated.** 4 ed, LTC Editora: Rio de Janeiro, 2014.

CAO, Y.; WANG, B. Biodegradation of Silk Biomaterials. **International Journal Of Molecular Sciences**, v. 10, n. 4, p. 1514-1524, 2009.

CESCONETO, F.R.; FRADE, J.R. Cellular ceramics by slip casting of emulsified suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 40, p. 4949-4954, 2020.

CHEN, S. et al. Microstructure and properties of porous Si₃N₄ ceramics by gelcasting-self-propagating high-temperature synthesis (SHS). **Journal of Advanced Ceramics**. v. 11, n. 1, p. 172-183, 2022.

CHEN, F. et al. Mechanical and dielectric properties of silicon nitride ceramics with high and hierarchical porosity. **Materials and Design**. v. 40, n. 2012, p.652-656, 2012.

CHEN, Y. et al. Alumina Casting Based on Gelation of Gelatine. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 19, n. 1999, p. 271-275, 1998.

CHEN, Y. et al. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment Technologies. **Materials Science and Engineering: R: Reports**. v. 143, n. 100589, 2021.

CHEUNG, H. et al. A critical review on polymer-based bio-engineered materials for scaffolds development. **Composites: Part B**. v. 38, p. 291-300, 2007.

CHOONG, C.; TRIFFIT, J.T.; CUI, Z.F. Polycaprolactone scaffolds for bone tissue engineering: effects of a calcium phosphate coating layer on osteogenic cells. **Trans IChemE: Food and Bioproduct Processing**. v. 82C, p 117-125, 2004.

COLLINS, T. J. ImageJ for microscopy. **Biotechniques**, v. 43, n. 1, p. 25-30, 2007.

CORRADO, P. Bioinert ceramics: State-of-the-Art. **Key Engineering Materials**. v. 758, p. 3-13, 2017.

DEELEY, G.G.; HERBERT, J.M.; MOORE, N.C. Dense Silicon Nitride. **Powder Metall**. v. 8, p. 145–151, 1961.

DEL VALLE, S. et al. In vivo evaluation of na injectable. Macroporous Calcium Phosphate Cement. **J Mater Sci: Mater Med**. v.18, p. 353-361, 2007.

DENKOV, N.; TCHOLAKOVA, S.; POLITOVA-BRINKOVA, N. Physicochemical control of foam properties. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v.50, n. 101376, 2020.

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.

DJABOUROV, M.; LEBLOND, J.; PAPON, P. Gelation of aqueous gelatin solutions.I. Structural investigation. **Journal de Physique**. v. 49, p. 319-332, 1988.

DOBELIN, N., KLEEBERG, R. Profex: a graphical user interface for Rietveld refinement program BGMN. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, p. 1573-1580, 2015.

DU, X. et al. Silicon Nitride as a Biomedical Material: An Overview. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 23, n. 1-32, 2022.

EISEBARTH, E. Biomaterials for tissue engineering. **Advanced Engineering Materials**, 12 ed., vol. 9, p. 1051-60, 2007.

FACCIO, M. **Scaffold de alumina obtido por fabricação por filament fundido**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2021.

FERNANDES, M. C. S. **Scaffolds de óxido de titânio e biosilicato para aplicações , p. médicas e odontológicas obtidos com o uso de partículas orgânicas**. Tese (ciência de engenharia de materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

FRAJKOROVA, F. et al. Preparation and characterisation of porous composite biomaterials based on silicon nitride and bioglass. **Ceramics International**. v. 41, n. 8, p. 9770–9778, 2015.

FILIPPOV, Y. et al. Colloidal forming of macroporous calcium pyrophosphate bioceramics in 3D-printed molds. **Bioactive Materials**. v. 5, n. 2, p. 309-3017, 2020.

FU, L. et al. Biodegradable Si₃N₄ bioceramic sintered with Sr, Mg and Si for spinal fusion: Surface characterization and biological evaluation. **Applied Materials Today**. v. 12, p. 260-275, 2018.

GAIN, A. K.; SONG, H., LEE, B. Microstructure and mechanical properties of porous yttria stabilized zirconia ceramic using poly methyl methacrylate powder. **Scripta Materialia**. v. 54, n. 12, p. 2081-2085, 2006.

GALDINO, A. G. D. S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. Dissertação (Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. Wiley: Nova York, 1996.

GIL, M.H.; FERREIRA, P. Polissacarídeos como biomateriais. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, v. 100, p. 72-74, 2006.

GORTH D.J. et al. Decreased bacteria activity on Si₃N₄ surfaces compared with PEEK or titanium. **Int J Nanomedicine**. v. 7, p. 4829-4840, 2012.

GU, Y. et al. Porous YSZ ceramics by water- based *gelcasting*. **Ceramics International**. v. 25, n. 8, p. 705-709, 1999.

GUEDES-SILVA, C.C. et al. Hydroxyapatite coating on silicon nitride surface using the biomimetic method. **Materials Research**. v. 11, n. 1, p. 47-50 ,2008.

GUEDES-SILVA, C.C. et al. Microstructure, mechanical Properties and in vitro biological behavior of silicon nitride ceramics. **Materials Research**. v. 21, n. 6, p. 1-12, 2018.

GUEDES-SILVA, C.C. et al. Silicon nitride with titânia, calcia and sílica aditives for orthopaedic applications. **Processing and Application of Ceramics**. v.14, n. 1, p. 63-70, 2020.

HAMPSHIRE, S. Silicon nitride ceramics: review of structure, processing and properties. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. v. 24, n. 1, p. 43-50, 2007.

HARDIE, D.; JACK, K.H. Crystal Structures of Silicon Nitride. **Nature**. v. 180, p. 332-333, 1957.

HARRIS, L.D.; KIM, B-S.; MOONEY, D.J. Open pore biodegradable matrices with gas foaming. **Journal of Biomedical Materials Research**. v. 42, n. 3, p. 396-402, 1998.

HE, X. et al. Gelcasting of alumina ceramics using egg white protein binder system. **Ceram. Silik**. v. 55, p. 1-7, 2011.

HENCH, L. Bioceramics. **J Am Ceramic Soc**. v.81, p. 1705-28, 1998.

HENCH, L.; WILSON, J. Introdução. In: **An introduction to bioceramics**. Gainesville: World Scientific, 1999. p. 1 – 24.

HIERRA, E. J.; SALAZAR, J. A. **Silicon Nitride**. New York: Nova Science Publisher INC., 2012. 164 p.

HNATKO, M. et al. Bioactive silicon nitride by surface thermal treatment. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 40, n. 5, p. 1848-1858, 2020.

HU, F. et al. Effect of composite sintering additives containing non-oxide on mechanical, thermal and dielectric properties of silicon nitride ceramics substrate. **Ceramics International**. v. 47, p. 13635-13643, 2021.

IUPAC. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 2013. Disponível em: <<http://www.iupac.org/home/about.html>>.

JACK, K.H. Sialons and related nitrogen ceramics. **Journal of Materials Science**. v. 11, n. 6, p. 1135-1158, 1976.

JAYAKUMAR, R.; MENON, D.; MANZOOR, K. NAIR, S.V.; TAMURA, H. Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials – A short review. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 227-232, 2010.

JIA, Y.; KANNO, Y.; XIE, Z. New gelcasting process for alumina ceramics based on gelation of alginate. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 22, p. 1911-1916, 2002.

JIANG, J. et al. Structural characterization of cubic silicon nitride. **Europhys Letters**. v. 51, p. 62-67, 2000.

JIANG, J. et al. Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride. **J. Phys. Condens. Matter**. v. 13, p. 515-520, 2001.

JURSOVA, S.; PUSTEJOVSKA, P.; BROZOVA, S. Study of reducibility and porosity of metallurgical sinter. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, p. 1657-1664, 2018.

KELLY, A, Why engineer porous materials? *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. v. 365, p. 5-14, 2006.

KIRK, C. T. Valence alternation pair model of charge storage in MNOS memory devices. **Journal of Applied Physics**. v. 50, p. 4190-4195, 1979.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**. v. 24, n. 13, p. 2161–2175, 2003.

KRAMSCHSTER, A.; TURNG, L. Fabrication of Tissue Engineering Scaffolds. In: EBNESAJJAD, S. **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics**. William Andrew, 2013. Cap. 17.

KRSTIC, Z.; KRSTIC, V. Silicon nitride: the engineering material of the future. **Journal of Materials Science**. v. 47, n. 2, p. 535–552, 2012.

KUMAR, A.; HAN, S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 66, n. 4, p. 159-182, 2017.

LEE, C.; CHIANG, A. S.; TSAY, C. The characterization of porous solids from gas adsorption measurements. **Key Engineering Materials**. v. 115, p. 21-44, 1995.

LEE, S. et al. Enhanced mechanical strength of talc-containing porous kaolin prepared by a replica method. *Journal of the Korean Ceramic Society*. v. 58, p. 123-133, 2021.

LIU, C.; XIA, Z.; CZERNUSZKA, J.T. Design and Development of ThreeDimensional Scaffolds for Tissue Engineering. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 85, p. 1051-1064, 2007.

LU, Y. et al. Dispersion and gelation behavior of alumina suspensions with Isobam. **Ceram. Int.** v. 44, p. 11357-11363, 2018.

LUKACS, V. et al. Structural and functional properties of BaTiO₃ porous ceramics produced by using pollen as sacrificial template. *Ceramics International*. v. 46, n. 1, p. 523-530, 2020.

MAIA, A. et al. Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão de literatura. **Revista Brasileira de Cirurgia Plástica**. v. 25, n. 3, p. 566-572, 2010.

MARIN, E. et al. Biological response of human osteosarcoma cells to Si₃N₄-doped Bioglasses. **Materials and Design**. v. 159, p. 79-89, 2018.

MARIN, E. et al. Enhanced bioactivity of Si₃N₄ through trench-patterning and back-fillingwith Bioglass®. **Materials Science & Engineering C**. v. 106, p. 1-10, 2020.

MATSUNAKA, L; FRANTZ, J. Analysis of the compressive strength os scaffolds manufactured by additive manufacturing applied in bone regeneration. **Brazilian Journal of Development**. v.7, n. 9, p. 93043-93069, 2021.

MAZZOCCHI, M.; BELLOSI, A. On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part I: processing, microstructure, mechanical properties, cytotoxicity. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**. v. 19, n. 8, p. 2881-2887, 2008.

MEILLE, S. et al. Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 32, n. 15, p. 3959-3967, 2012.

MEREDITH, D. et al. Is surface chemical composition important for orthopaedic implant materials? **J Mater Sci: Mater Med**. v.18, p. 405-413, 2007.

MESQUITA, R.M. **Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de Nitreto de Silício**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 87. 2009.

MIKOS, A.G. et al. Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering. **Biomaterials**. v. 14, p. 323- 330, 1993.

MOHAN, N. et al. Preparation of hydroxyapatite porous scaffold from a 'coral-like' synthetic inorganic precursor for use as a bone substitute and a drug delivery vehicle. **Mater. Sci. Eng. C**. v. 92, p. 329–337, 2018.

MONTANARO, L. et al. A Review on Aqueous Gelcasting: a versatile and low-toxic technique to shape ceramics. **Ceramics International**. v. 45, n. 7, p. 9653-9673, 2019.

MONTAZERIAN, M. et al. Bioceramic coatings on metallic implants: An overview. **Ceramics International**. v. 48, p. 8987-9005, 2022.

MURPHY, W.L.; KOHN, D.H.; MOONEY, D.J. Growth of bone-like mineral within porous poly(lactide-co-glycolide) scaffolds in vitro. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 50, p. 50-58, 2000.

NASCIMENTO, S.F. et al. Influence of silicon, strontium and aluminum oxides on silicon nitride ceramics for bone replacements. **Matéria (Rio de Janeiro)**. v. 25, n. 4, p. 1-10, 2020.

NATIONS, U. World population ageing 2019. **Economic and Social Affairs, Population Division**. p. 1–37, 2020.

OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**. v. 57, n. 2, p. 115-131, 2012.

OMATE, O.; JANNEY, M.; NUNN, S. Gelcasting: From laboratory development toward industrial production. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 17, n. 2, p. 407-413, 1997.

ORTEGA, F. S. et al. Surfactants: a necessity for producing porous ceramics. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 80, n. 4, p. 37-42, 2001.

ORTEGA, F.S. et al. Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 23, p. 75-80, 2003.

PEI, P. et al. The effect of calcium sulfate incorporation on physiochemical and biological properties of 3D-printed mesoporous calcium silicate cement scaffolds. **Microporous Mesoporous Mater.** v. 241, p. 11–20, 2017.

PEZZOTTI, G. et al. Silicon nitride bioceramics induce chemically driven lysis in *Porphyromonas gingivalis*. **Langmuir**. v. 32, p. 3024-3035, 2016.

PEZZOTTI, G. et al. Bioactive silicon nitride: A new therapeutic material for osteoarthritis. **Scientific Reports**. v. 7, n. 1, p. 1-11, 2017.

PEZZOTTI, G. Silicon Nitride: A Bioceramic with a Gift. **ACS Applied Materials & Interfaces**. v. 11, p. 26619-26636, 2019.

PIAIA, L.; SALMORIA, G. V.; HOTZA, D. Additive manufacturing of nanostructured bone scaffolds. Cap. 10. In: SOUZA, J. C.M; HOTZA, D.;

HENRIQUES, B.; BOCCACCINI, A. R. (Eds.). **Advanced nanomaterials, nanostructured biomaterials for cranio-maxillofacial and oral application**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. p. 181-210

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 7, p. 957-971, 2015.

PLUCKNETT, K. P.; MUNRO, C. D. Bio-polymer based gel casting of ferroelectric ceramics. **Adv. Eng. Mater.** v. 16, p. 684-698, 2014.

PRECNEROVÁ, M. In vitro bioactivity of silicon nitride - hydroxyapatite composites. **Ceramics International**. v. 41, p. 8100-8108, 2015.

PUNL, S.; SINGH, J.; SINGH, K. Ceramic biomaterials: Properties, state of the art and future perspectives. **Ceramics International**. v. 47, p. 28059-28074, 2021.

RAFFAINI, G. GANAZZOL, F. Sequential adsorption of proteins and the surface modification of biomaterials. A molecular dynamics study. **J Mater Sci: Mater Med**. v.18, p. 309-316, 2007.

RAJU, K.; YOON, D. Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review. **Ceramics International**. v. 42, n. 16, p. 17947-17962, 2016.

RATNER, B. D. et al. **Introduction to biomaterials science: an evolving, multidisciplinary endeavor**. 4. ed., Elsevier, 2020.

REDDY, M. et al. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. **Polymers**. v. 13, n. 7, p. 1105, 2021.

REIS, Fábio Henrique de Sousa. **Cerâmicas Porosas à Base de Alumina Incorporada com Biovidro**. 2012. 139 p. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, SP, 2012.

REN, X. et al. Enhancement of osteogenesis using a novel porous hydroxyapatite scaffolds in vivo and vitro. **Ceram. Int**. v. 44, p. 21656-21665, 2018.

RHODES, W.; NATANSONH, S. Powder for advanced structural ceramics. **Ceram. Bull**. v. 68, p. 1804-1812, 1989.

RIBAS, R. et al. Current advances in bone tissue engineering concerning ceramic and bioglass scaffolds: A review. **Ceramics International**. v. 45, p. 21051-21061, 2019.

RIBEIRO, C. **Obtenção e caracterização de biocerâmicas porosas à base de fosfato de cálcio processadas com a utilização de albumina**. São Paulo: 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2008.

RODRIGO, A.; GARCIA, A. Implantes articulares: principios generales: pares de fricción. in: martin, f. **manual del residente de c.o.t. de la secot actualización**. Secot, 2014, p. 94-97.

ROSS-MURPHY, S.B. Structure and rheology of gelatin gels: Recent progress. **Polymer**. v. 33, p. 2622-2627, 1992.

ROUQUEROLT, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure & Appl. Chem.** v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

RUIPING, L.; WANG, C. Synthesis of aluminum-doped mesoporous zirconia with improved thermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 186, p. 1-6, 2014.

SAINZ, M. et al. Protein adsorption and in vitro behavior of additively manufactured 3D-silicon nitride scaffolds intended for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**. v. 115, p. 1-12, 2020.

SALINAS, A.J.; VALLET-REGI, M. Bioactive ceramics: From Bone Grafts to Tissue Engineering. **RSC Advances**. v. 3, p. 11116-131, 2013.

SANTACRUZ, I.; NIETO, M.; MORENO, R. Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gel casting using concentrated agarose solutions. **Ceram. Int.** v. 31, p. 439-445, 2005.

SCHNEIDER, S.J. Engineered Materials Handbook. Ceramics and Glasses: ASM International. **Materials Park**. v. 4, p. 663-668, 1991.

SCHOENUNG, J.M. Analysis of Economics of Silicon Nitride Powder Production. **Ceram. Bull.** v. 70, n. 1, p. 112-116, 1991.

SCHOLZ, N; BEHNKE, T.; GENGER, U. Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension—A Method Comparison. **Journal of Fluorescence**. v. 28, n. 1, p. 465-476, 2018.

SEPULVADA, P. et al. Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 83, n. 12, p. 3021-3024, 2001.

SEPULVADA, P. et al. Thermal conductivity of porous alumina produced by different routes. **Am. Ceram. Soc. Bull.** v. 78, n. 2, p. 61-66, 1999.

SHEKHAWAT, D. et al. Bioceramic composites for orthopedic applications: A comprehensive review of mechanical, biological, and microstructural properties. **Ceramics International**. v. 47, n. 3, p. 3013-3030, 2021.

SHEN, M. et al. Porous silicon nitride for scaffold material by direct forming with protective gelling. **Ceramics International**. v. 47, n. 20, p. 29342-29354, 2021.

SHUAI, C. et al. Interfacial reinforcement in bioceramic/biopolymer composite bone scaffold: The role of coupling agent. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 193, p. 1-17, 2020.

SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTROM, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 7, p. 1557–1574, 2004.

SILVA, C.C.G. **Estudos 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, 2000.

SILVA, C.C.G. **Estudo da biocompatibilidade de nitreto de silício**. São Paulo: 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, 2005.

SILVA, C.C.G et al. Tissue response around silicon nitride implants in rabbits. **J. Biomed. Mater. Res. A**. v. 4, p. 337-342, 2008.

SILVA, J. **Desenvolvimento de scaffolds a partir de compostos bioativos extraídos de esponjas marinhas para us ana engenharia do tecido ósseo**. Santos: 2021. Dissertação (Mestrado) – Universidade deferral de São Paulo, 2021.

SING, K. S. W. Characterization of porous materials: Past, present and future. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 241, n. 1-3, p. 3-7, 2004.

SMITH, W.F. **Principles of Materials Science and Engineering**. New York, N.Y.: Mc Graw-Hill, 1996.

SOUSA, L.L. **Desenvolvimento e caracterização de carâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas**. 2015. 182 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, SP, 2015.

STUDART, A.R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: A Review. **J. Am. Ceram. Soc.** v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

SUN, T. et al. Loading of BMP-2-related peptide onto three-dimensional nano-hydroxyapatite scaffolds accelerates mineralization in critical-sized cranial bone defects. **J. Tissue Eng. Regenerat. Med.** v. 12, p. 864–877, 2018.

TAJIMA, Y. Development of high performance silicon nitride ceramics and their applications. **Mat. Res. Soc. Symp Proc.** v. 287, p. 189-196, 1993.

THOMPSON, D.P. The crystal chemistry of nitrogen ceramics. **Mat. Sci. Forum.** v. 47, p. 21-42, 1989.

TODROS, S.; TODESCO, M.; BAGNO, A. Biomaterials and their biomedical applications: from replacement to regeneration. **Processes**. v. 9, n. 1, p. 1949, 2021.

TULLIANI, J. M. et al. Development and mechanical characterization of novel ceramic foams fabricated by gel-casting. **J. Eur. Ceram. Soc.** v. 33, p. 1567-1576, 2013.

VALLET-REGÍ, M.; GONZÁLEZ-CALBET, J. M. Calcium Phosphaste as Substitution of Bone Tissues. **Progress in solid State Chemistry**, v. 32, p. 1-31, 2004.

VALLET-SVERIGE, M. Evolution of Bioceramics within the Field of Biomaterials. **C.R. Chimie**, v. 13, p. 174-185, 2010.

VANDERPERRE, L.J.; DE WILDE, A.M.; LUYTEN, J. Gelatin gelcasting of ceramic components. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 135, p. 312-316, 2003.

VANDERSCHOOT, P. **Treatment Options and Development of a Vertebral Replacment Implant**. Tese de Doutorado, Universidade Católica de Leuven, Holanda, 2002.

VON RECUM, A.F.; LABERGE, M. Educational goals for biomaterials science and engineering: perspective view. **J. Appl. Biomater.** v.6, p. 137-144, 1995.

WANG, C. et al. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects. **Journal of Materials Science**. v. 31, p. 5281-5298, 1996.

WANG, Y. et al. Gelcasting of sol-gel derived mullite based on gelation of modified poly (isobutylene-alt-maleic anhydride). **Ceramics International**. v. 40, p. 10565– 10571, 2014.

WANG, X. et al. Gelcasting of Yb₃Al₅O₁₂ using a non-toxic water-soluble copolymer as both dispersant and gelling agent. **Ceramics International**. v. 42, p. 421-427, 2016.

WEBSTER T.J. et al. Anti-infective and osteointegration properties of silicon nitride, poly(ether ether ketone), and titanium implants. **Acta Biomater.** v. 8, p. 4447-4454, 2012.

WU, Z. et al. Preparation, microstructure and high temperature performances of porous γ -Y₂Si₂O₇ by in situ foam-gelcasting using gelatina. **Ceramics International**, v. 41, p. 14230-14238, 2015.

XU, C. et al. Surface properties and suspension stability of low-temperaturepyrolyzed biochar nanoparticles: Effects of solution chemistry andfeedstock sources. **Chemosphere**. v. 259. n. 127510, p. 1-11, 2020.

XU, J. et al. A novel gelcasting of alumina suspension using curdlan gelation. **Ceram. Int.** v. 41, p. 10520-10525, 2015a.

XU, J. et al. Direct coagulation casting of yttria-stabilized zirconia using magnesium citrate and glycerol diacetate. **Ceram. Int.** v. 41, p. 5772-5778, 2015b.

XU, S. et al. Highly dense $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ bioceramics with ultrafine microstructure prepared by pressureless sintering. **Ceramics International.** v. 45, p. 23728-23733, 2019.

XUEJIAN, L. et al. Optimizing the rheological behavior of silicon nitride aqueous suspensions. **Ceramics International.** v. 26, p. 337-340, 2000.

YOUNG, A. C. et al. Gelcasting of Alumina. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 74, n. 3, p. 612–618, 1991.

ZERR, A. et al. Synthesis of cubic silicon nitride. **Nature.** v. 400, p. 340-342, 1999.

ZHAO, C. et al. Bioceramic-based scaffolds with antibacterial function for bone tissue engineering: A review. **Bioactive Materials.** v. 18, p. 383-398, 2022.

ZIEGLER, G.; HEINRICH, J.; WOTTING, G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride. **Journal of Materials Science.** v. 22, p. 3041-3086, 1987.

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

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