Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE NITRETO DE SILÍCIO PARA PROCESSAMENTO POR GELCASTING DE ESPUMA

+Guilherme C. Barraviera[1*] e Cecília C. Guedes-Silva[1]

1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brasil
guibarraviera@usp.br

RESUMO

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 mecâmicas e biológicas similares às do osso. Dessa forma, esse trabalho visa estudas o comportamento de suspensões de nitreto de silício contendo CaO e SiO2 como aditivos, para porterior obtenção de cerâmicas porosas pelo método de gelcasting de espuma. Para tanto, medidas de potencial zeta de suspensões contendo Si3N4, CaCO3 (utilizado como precursor do CaO) e SiO2 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. Os resultados mostraram que pH alcalino, próximo a 11, 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 lautil sulfato de sódio a ser utilizada.

Palavras-chave: *Nitreto de silício, potencial zeta, biocerâmica*

INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de nitreto de silício (Si_3N_4) são ótimas candidatas para diversas aplicações estruturais, devido as propriedades mecânicas, químicas, térmicas e tribológicas. Dentre elas, destacam-se a baixa densidade, alta resistência mecânica e à corrosão térmica e química, alta resistência ao impacto e ao choque térmico, boas propriedades dielétricas e baixo coeficiente de expansão térmico [1-2].

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 [3-4].

Alguns estudos de nitreto de silício para aplicações biomédicas estão relacionados com sua utilização como *scaffold*, os quais são estruturas porosas tridimensionais com a finalidade de promover e reparação de um tecido danificado. 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 [5-7].

São diversas as técnicas que podem ser utilizadas para a obtenção de cerâmicas porosas. 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. Dentre os diferentes métodos, o *gelcasting* se destaca na obtenção de estruturas porosas, combinando propriedades dos materiais poliméricos e cerâmicos [7-9].

Assim sendo, *gelcasting* caracteriza-se por formar uma suspenção com o pó cerâmico em uma solução previamente formada com um monômero polimérico, e então disposto 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 suspenção 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 à das bolhas geradas [8-9].

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 [8-9].

O presente trabalho tem como objetivo estudar os parâmetros de suspensão que otimizam o processamento por *gelcasting* de espuma de cerâmicas de nitreto de silício porosas e bioativas para preenchimentos ósseos. Para tanto, serão utilizadas cálcia e sílica como aditivos de sinterização, além de gelatina como agente reticulante para o processamento por gelcasting.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, realizou-se a pesagem dos pós de partida de forma a se obter a composição (% massa) $80Si_3N_4$-$10SiO_2$-10CaO. Para isso, partiu-se dos materiais de partida: Si_3N_4 (UBE, SN-E10, com teor de α-Si_3N_4 superior a 95% e teor de O_2 menor que 2%), SiO_2 (Sigma Aldrich) e CaCO3 (Merck).

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.

Com o intuito de determinar a mobilidade eletroforética e, assim, caracterizar a suspensão, preparou-se suspensões cerâmicas com 0,04%, em volume, do pó de cada um dos componentes, em solução aquosa de KCl 10^{-3}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, por meio medição da dispersão de luz dinâmica.

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 KCl 10^{-3}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. Igualmente ao que foi executado anteriormente, realizou-se análise de Potencial Zeta para cada amostra produzida.

Utilizando-se os dados coletados, determinou-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 espumante de forma a contemplar concentrações entre 0,02 e 0,5%. Novamente, cada suspensão passou por análise no equipamento Litesizer 500, com propósito de definir o potencial zeta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 não haveria carga na superfície da partícula, 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 [8-10].

Inicialmente, observou-se a mudança na mobilidade eletroforética dos componentes que constituem o material com a variação de pH, Figura 1. 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.

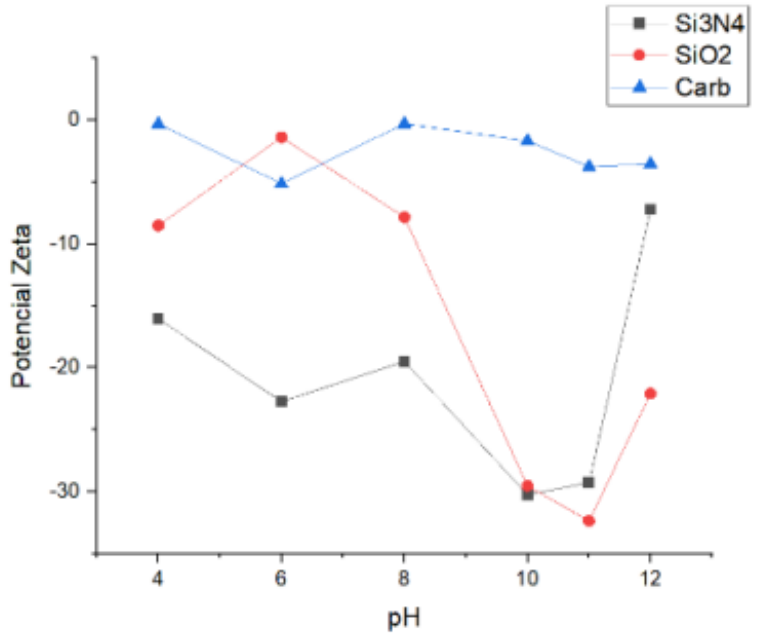

Figura 1: Influência do pH nos valores de potencial zeta para os pós de Si3N4, SiO2 e CaCO3.

Posteriormente, analisou-se como a estabilidade da suspensão coloidal é influenciada pela adição de um agente dispersante (poliacrialato de amônio) e com a variação do pH no intervalo de 9,0 até 12,0, selecionada em função dos dados da Figura 1. Os resultados podem ser verificados no gráfico observado na Figura 2.

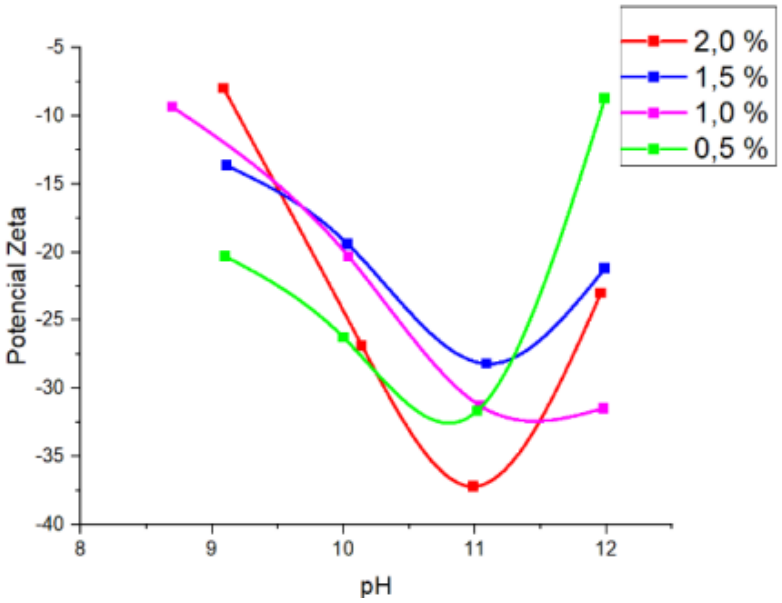

Figura 2: Influência do pH nos valores de potencial zeta para o pó, dosado e misturado, de Si3N4, SiO2 e CaCO3, com diferentes concentrações de dispersante.

Analisando a Figura 3, 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 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 [(11)].

Assim, independente da proporção de dispersante utilizada, pode-se observar que em faixas de pH próximos a 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 de 2% 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 a ser empregada foi realizada por meio de estudo de potencial zeta. Porém, diferentemente das análises anteriores, a característica alvo do estudo não foi a condição de maior estabilidade da suspensão. Nesse caso, deseja-se determinar o ponto da curva que apresenta mudança em seu comportamento. Assim sendo, a Figura 3 mostra a relação existente entre a concentração do agente espumante e o potencial zeta da suspensão.

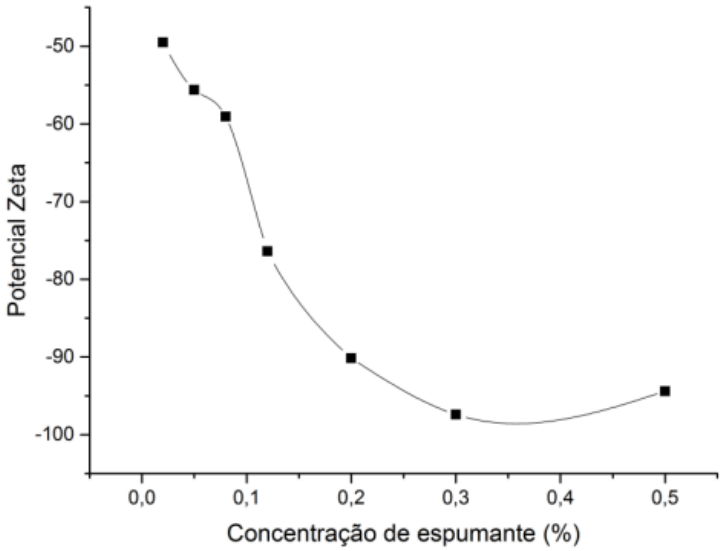

Figura 3: Influência do agente espumante nos valores de potencial zeta da suspensão de Si3N4.

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 anfifílicos distribuídas de forma ordenada as quais se organizam para minimizar a interação das porções hidrofóbicas com as moléculas de água [12].
Dessa forma, pode-se considerar 0,2% como a quantidade ideal para o estudo, além de 2% de dispersante e condições de pH próximo a 11.

CONCLUSÕES

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 otimizado em valores de 2% em massa, em relação ao nitreto 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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Produção de Fontes para Radioterapia do IPEN e à CAPES pelo apoio na execução desse trabalho.

REFERÊNCIAS

1. FRAJKOROVA, F.; BODISOVA, K.; BOHAC, M.; BARTONICKOVA, E. Ceramics International. v. 41, n. 8, p. 9770–9778, 2015.

2. KALEMTAS, A.; TOPATES, G. OZCOBAN, H.; MANDAL, H.; KARA, F.; JANSSEN, R. Mechanical characterization of highly porous β-Si3N4 ceramics fabricated via partial sintering & starch addition. Journal of European Ceramic Society, v. 33, n. 9, p. 1507-1515, 2013.
3. BRANDT, G. Ceramics Cutting Tools. Industrial Ceramics. v. 21, p. 169-172, 2001.
4. JACK, K.H. Nitrogen Ceramics for Engine Applications. Materials Science Forum. v. 325, p. 255-262, 2000.
5. SHEN, M.; ZHAO, H.; FENG, W; LUO, Y.; CHEN, H.; ZHENG, Y.; GE, L.; GUO, L. Porous silicon nitride for scaffold material by direct forming with protective gelling. Ceramics International, v. 47, n. 15, p. 29342-29354, 2021.
6. HEIMANN, R. Silicon Nitride, a Close to Ideal Ceramic Material for Medical Application. Ceramics, v. 4, n. 2, p. 208-223, 2021.
7. 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.
8. CHEN, Y.; XIW, Z.; YANG, J.; HUANG, Y. Alumina Casting Based on Gelation of Gelatine. Journal of the European Ceramic Society. v. 19, n. 1999, p. 271-275, 1998.
9. 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.
10. XU, C.; LI, Q.R.; GENG, Z.C.; HU, F.N.; ZHAO, S.W. Surface properties and suspension stability of low-temperature pyrolyzed biochar nanoparticles: Effects of solution chemistry andfeedstock sources. Chemosphere, v. 259. n. 127510, p. 1-11, 2020.
11. XUEJIAN, L.; LIPING, H.; XIN, X.; XIREN; F.; HONGCHEN, G. Optimizing the rheological behavior of silicon nitride aqueous suspensions. Ceramics International, v. 26, p. 337-340, 2000.
12. 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.

SILICON NITRIDE SUSPENSIONS CHARACTERIZATION FOR FOAM GELCASTING PROCESSING

ABSTRACT

Porous silicon nitride ceramics obtained by coloidal processing are very promising in applications in the medical field, due to their possibility of combining mechanical and biologival properties similar to bone. Thus, this work aims to study silicon nitride suspensions behavior, containing CaO and SiO_2 as aditives, for later obtaining porous ceramics by the foam gelcasting method. Therefore, measurements of the Zeta potential of suspensions containing Si_3N_4, $CaCO_3$ (used as a precursor of CaO) and SiO_2 were performed, considering different pH values (8 and 12) and dispersant concentrations (0.5 to 2 % by mass). In addition, the behavior of suspensions containing sodium lauryl sulfate, used as a foaming agent for porosity formation, was evaluated. The results showed that alkaline pH, close to 11, and the 2% (by mass) ammonium polyacrylate dispersant addition promoted greater stability and dispersion conditions. It was also observed that the foaming agent critical micelle concentration was 0,2% by mass, indicating the ideal sodium lauryl sulfate amount to be used.

Keywords: *Silicon nitride, zeta potencial, bioceramics.*