

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (UFSC)  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS (PGMAT)**

Raphael de Melo Bernardino

**IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL E CARACTERIZAÇÃO DE  
ESTRUTURAS POROSAS DE FOSFATO TRICÁLCICO E  
SÍLICA A PARTIR DE UM POLÍMERO PRÉ-CERÂMICO**

Florianópolis  
2016



Raphael de Melo Bernardino

**IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL E CARACTERIZAÇÃO DE  
ESTRUTURAS POROSAS DE FOSFATO TRICÁLCICO E  
SÍLICA A PARTIR DE UM POLÍMERO PRÉ-CERÂMICO**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Mestre em Ciência e Engenharia de  
Materiais

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientadora: Dr. Cynthia Wirth

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bernardino, Raphael de Melo

Impressão tridimensional e caracterização de estruturas porosas de fosfato tricálcico e sílica a partir de um polímero pré-cerâmico / Raphael de Melo Bernardino ; orientador, Dachamir Hotza ; coorientadora, Cynthia Wirth. - Florianópolis, SC, 2016.  
109 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Impressão tridimensional. 3. Polímero pré-cerâmico. 4. Biocerâmica. 5. Regeneração óssea. I. Hotza, Dachamir. II. Wirth, Cynthia. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Raphael de Melo Bernardino

**IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL E CARACTERIZAÇÃO DE  
ESTRUTURAS POROSAS DE FOSFATO TRICÁLCICO E  
SÍLICA A PARTIR DE UM POLÍMERO PRÉ-CERÂMICO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
“Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua  
forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais.

Florianópolis, 27 de outubro de 2016

---

Prof. Guilherme M. O. Barra, Dr.  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
Orientador/UFSC

---

Prof. Dr. Gean Salmoria  
EMC/UFSC

---

Prof. Dr. Neri Volpato  
UTFPR

---

Prof. Dr.<sup>a</sup> Ana Paula Casadei  
MOR/UFSC

---

Dr. Steferson Stares  
POSENQ/UFSC



À minha mãe, Maria Aparecida, minha  
família e ao meu amor, Luiza.



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Universidade Federal de Santa Catarina por ter feito parte da minha vida acadêmica e profissional desde 2007, em especial ao curso de graduação em Engenharia de Materiais e ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, todos os seus colaboradores e docentes.

Da mesma forma gostaria de lembrar a importância do Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais (*Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung* – BAM) em Berlin, Alemanha. Agradeço a esse pela oportunidade de realizar parte da pesquisa descrita nesse trabalho, assim como aos colaboradores deste instituto, os quais tive o prazer de conhecer. Destes gostaria de agradecer, com muito carinho, a atenção e orientação dadas pela Dr<sup>a</sup> Cynthia Wirth, que teve papel primordial durante meu mestrado.

Ao meu orientador Dachamir Hotza que, desde o começo, depositou confiança em meus trabalhos e me deu a oportunidade de alcançar a posição atual, sempre disposto a ajudar e me direcionando aos objetivos, meu muito obrigado.

Aos colegas que tive o prazer de conviver durante esses últimos anos, Eduardo Nascimento Pires, Luiz Fernando Vieira, Fernando Machuca Neto, Guilherme Bevilaqua de Oliveira, Roberta de Farias, Sérgio Lima Silva do Carmo, assim como tantos outros nos laboratórios da UFSC, agradeço pelas amizades e conselhos que foram muito importantes para os resultados aqui obtidos.

À toda minha família, pelo amor nesses meus anos de vida, pelo suporte e educação que me foram passados e por todo carinho, acima de tudo de minha mãe, Maria Aparecida de Melo Rocha, por tudo o que representa para mim, pelo seu grande amor e por ter me dado a oportunidade de ser seu filho, seu eternamente grato

Por fim, agradeço também à minha noiva, minha parceira, meu amor, minha paixão, por estar sempre ao meu lado, mesmo sendo difícil às vezes, eu sei que a gente consegue juntos. Te amo Luiza Pinheiro Ferber.



## RESUMO

Esta dissertação explora a utilização de uma técnica de manufatura aditiva definida como impressão tridimensional (3DP) para a fabricação de peças porosas de fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP) e com diferentes concentrações de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) provenientes de um polímero pré-cerâmico (polimetilsilsesquioxano - MK), através do jateamento deste pelo cabeçote de impressão, visando a aplicação futura em áreas como a regeneração de tecidos ósseos. Para tal foi necessário sintetizar o  $\beta$ -TCP, utilizado na forma de pó, a partir dos reagentes carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e monetita ( $\text{CaHPO}_4$ ) utilizando uma rota de síntese no estado sólido. Para a fabricação, o pó de  $\beta$ -TCP necessitou ser misturado a um pó de polimetilmetacrilato (PMMA) que atuou como ligante no processo de impressão, melhorou a escoabilidade e é, posteriormente, agente formador de poros. Durante a fabricação o polímero pré-cerâmico foi depositado sobre as camadas de pó através do processo de jateamento, onde a quantidade deste polímero pode ser aumentada com diversas repetições deste processo. Foi necessário desenvolver uma solução deste polímero dissolvido em um solvente orgânico, uma mistura de 1-hexanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ ) e acetato de hexila ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ), com características reológicas compatíveis com o processo. Os resultados de viscosidade mostraram que é possível utilizar uma solução contendo 30 % em peso de MK para o jateamento direto no processo de 3DP através do cabeçote de impressão, produzindo peças com adequada estabilidade a verde. Após a fabricação, as amostras foram submetidas a tratamento térmico para eliminação da parte polimérica e transformação do polímero pré-cerâmico em  $\text{SiO}_2$ . Técnicas de caracterização como DRX e FTIR foram utilizadas para verificar se houve interação química entre os materiais após tratamento térmico. Já a análise de MEV mostrou que a sílica proveniente do polímero pré-cerâmico se encontra na superfície das partículas de  $\beta$ -TCP. As propriedades físicas também foram analisadas e mostraram uma baixa resistência mecânica ( $0,66 \text{ MPa} \pm 0,15$ ) e elevada porosidade ( $68\% \pm 3$ ).

**Palavras-chave:** Fosfato tricálcico. Impressão tridimensional. Polímero pré-cerâmico. Regeneração óssea.

## ABSTRACT

This dissertation explores the use of an additive manufacturing technique defined as three-dimensional printing (3DP) for the manufacture of porous parts of tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) and different concentrations of silica ( $\text{SiO}_2$ ) from a polymer derived ceramic (polymethylsilsesquioxane - MK), by jetting this polymer through the printhead, aiming for future application in areas such as the regeneration of bone tissues. It was necessary to synthesize  $\beta$ -TCP, used in powder form, from the calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and monetite ( $\text{CaHPO}_4$ ) reagents using a solid-state synthesis route. For manufacturing, the  $\beta$ -TCP powder needed to be mixed with a polymethylmethacrylate (PMMA) powder which acted as a binder in the printing process, improved the flowability and is thereafter a pore forming agent. During manufacture the pre-ceramic polymer was deposited on the powder layers through the jetting process where the amount of this polymer can be increased with several repetitions of this process. It was necessary to develop a solution of this polymer dissolved in an organic solvent, a mixture of 1-hexanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ ) and hexyl acetate ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ), with rheological characteristics compatible with the process. The viscosity results showed that it is possible to use a solution containing 30% by weight of MK for direct jetting in the 3DP process through the printhead, producing parts with adequate green stability. After the fabrication, the samples were submitted to thermal treatment to eliminate the polymer part and to transform the pre-ceramic polymer into  $\text{SiO}_2$ . Characterization techniques such as XRD and FTIR were used to verify if there was a chemical interaction between the materials after thermal treatment. The SEM analysis showed that the silica from the pre-ceramic polymer is on the surface of the  $\beta$ -TCP particles. The physical properties were also analysed and showed low mechanical strength ( $0.66 \text{ MPa} \pm 0.15$ ) and high porosity ( $68\% \pm 3$ ).

**Keywords:** Tricalcium phosphate. Three-dimensional printing. Pre-ceramic polymer. Bone regeneration.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRINCIPAIS PROCESSOS DE MANUFATURA ADITIVA E SUAS TECNOLOGIAS COMERCIAIS MAIS CONHECIDAS. ADAPTADO DE (ASTM F2792, 2012). .....	6
FIGURA 2 - RELAÇÃO CUSTO X NÚMERO DE PEÇAS DE PROCESSOS DE FABRICAÇÃO POR MA E POR MOLDAGEM POR INJEÇÃO. ADAPTADA (SRIVATSAN AND SUDARSHAN, 2016). .....	7
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE SLA (AHRENS, ET AL., 2007). .....	8
FIGURA 4 - CONCEITO DO PROCESSO DE FDM. ADAPTADA (MOHAMED, MASSOD, & BHOWMIK, 2015). .....	10
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE SLS. ADAPTADA (GIBSON, ROSEN, STUCKER, 2010). .....	12
FIGURA 6 - MODELO DO PROCESSO DE IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL (3D PRINTING). ADAPTADA (SRIVATSAN & SUDARSHAN, 2016). .....	13
FIGURA 7 - GRUPOS DE POLÍMEROS PRÉ-CERÂMICOS. ADAPTADA (COLOMBO, RIEDEL, MERA, & SORARÚ, 2010). .....	18
FIGURA 8 - TRANSFORMAÇÕES DOS POLÍMEROS PRÉ-CERÂMICOS SUBMETIDOS AO AQUECIMENTO. ADAPTADA (COLOMBO, RIEDEL, MERA, & SORARÚ, 2010). .....	19
FIGURA 9 - EFEITO DE ADITIVOS NA RETRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE PEÇAS DE POLÍMEROS PRÉ-CERÂMICOS. ADAPTADA (COLOMBO, RIEDEL, MERA, & SORARÚ, 2010). .....	20
FIGURA 10 - DIVISÃO HIERÁRQUICA DOS OSSOS, ADAPTADA (RHO, KUHN-SPEARING, & ZIOUPOS, 1998). .....	23
FIGURA 11 - DIAGRAMA DE FASES DE OSSOS DE DIVERSOS VERTEBRADOS (BOSKEY, 2013). .....	24
FIGURA 12 – PROCESSO DE REGENERAÇÃO DE DEFEITOS ÓSSEOS. ADAPTADA (EINHORN & GERSTENFELD, 2015). .....	26
FIGURA 13- PRÓTESE COXOFEMORAL. ADAPTADA (DEB, 2008). .....	29
FIGURA 14 - REAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOLÓGICAS DA FORMAÇÃO DE HCA SOBRE A SUPERFÍCIE DE IMPLANTES DE BIOVIDRO (HENCH & THOMPSON, 2010). .....	30
FIGURA 15 - DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO $Ca_3(PO_4)_2$ - $Mg(PO_4)_2$ . ADAPTADA (ANDO, 1958). .....	34
FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE $\beta$ -TCP. .....	37
FIGURA 17 - FLUXOGRAMA GERAL EMPREGADO NA FABRICAÇÃO DE PEÇAS POR IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL. .....	39

FIGURA 18 - MISTURADOR TURBULA T2F - LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO CERÂMICO E BIOMATERIAIS - BAM.....	40
FIGURA 19 - IMPRESSORA 3D VOXELJET MODELO TESTSTAND VTS 16 - LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO CERÂMICO E BIOMATERIAIS – BAM. ....	41
FIGURA 20 - CABEÇOTE DE IMPRESSÃO SM 128 AA DA FUJIFILM [39]	42
FIGURA 21 - REPRESENTAÇÃO DO VOXEL, UNIDADE MÍNIMA DE VOLUME ESTABELECIDADA DURANTE O PROCESSO DE 3DP. ....	43
FIGURA 22 - TESTE DE IMPRESSÃO SOBRE PAPEL. ....	44
FIGURA 23 - MODELO BITMAP DE ARQUIVO PARA IMPRESSÃO 3D COM IMPRESSORA.....	46
FIGURA 24 - MICROSCÓPIO HOT-STAGE. BAM.....	50
FIGURA 25 - BALANÇA DE PRECISÃO (SARTORIUS, GÖTTINGEN, ALEMANHA) COM DISPOSITIVOS PARA TESTE DE ARQUIMEDES ACOPLADOS.....	51
FIGURA 26 - ESQUEMA DO ENSAIO MECÂNICO B3B. ADAPTADA (BÖRGERA, SUPANCICA, & DANZERA, 2003). ....	52
FIGURA 27 - DRX DO PÓ CERÂMICO APÓS CONVERSÃO. CONFIRMAÇÃO DA PRESENÇA DO FOSFATO TRICÁLCICO.....	55
FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DO $\beta$ -TCP. ....	56
FIGURA 29 - VISCOSIDADE DAS MISTURAS ENTRE SOLVENTE POLYPOR B E POLÍMERO PRÉ-CERÂMICO MK. ....	58
FIGURA 30 - INFLUÊNCIA DA VOLTAGEM NA MASSA DA GOTA IMPRESSA PELO CABEÇOTE DE IMPRESSÃO. ....	60
FIGURA 31 - MASSA DE MK NA GOTA. TEMPO DE SECAGEM DE 7 DIAS. ....	61
FIGURA 32 - ATD DO PÓ DE $\beta$ -TCP PURO.....	64
FIGURA 33 - ATD DO PÓ DE $\beta$ -TCP CONTENDO 20 % EM MASSA DE PMMA.....	64
FIGURA 34 - ATD DO MK MISTURADO AO PÓ DE $\beta$ -TCP.....	65
FIGURA 35 - ATD DE UMA MISTURA DE $\beta$ -TCP E MK SIMULANDO UM MATERIAL IMPRESSO COM A QUANTIDADE ESTIMADA AO REPETIR 10 VEZES O CABEÇOTE P2.....	66
FIGURA 36 – DILATOMETRIA ÓTICA DE UMA AMOSTRA IMPRESSA DE $\beta$ -TCP CONTENDO 20M% DE PMMA. ....	66
FIGURA 37 - RAMPA DE AQUECIMENTO EMPREGADA NAS PEÇAS IMPRESSAS.....	67
FIGURA 38 - DRX COMPARATIVO ENTRE AMOSTRAS DO GRUPO 1 E GRUPO 5. ....	68
FIGURA 39 - DRX DO MK APÓS PROCESSAMENTO TÉRMICO.....	69

FIGURA 40 - INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS CONTENDO DOS GRUPOS 1, 4 E 5.....	70
FIGURA 41 - MEV DA AMOSTRA CONTENDO APENAS $\beta$ -TCP APÓS PROCESSAMENTO TÉRMICO. ESQUERDA: AUMENTO DE 1000 $\times$ ; DIREITA: AUMENTO DE 4000 $\times$ .....	71
FIGURA 42 - MEV DA AMOSTRA DO GRUPO 2(ESQUERDA) E DO GRUPO 3 (DIREITA), AMBAS APÓS O PROCESSAMENTO TÉRMICO E COM AUMENTO DE 30000 $\times$ .....	71
FIGURA 43 - MEV DA AMOSTRA DO GRUPO 4 (ESQUERDA) COM AUMENTO DE 30000 $\times$ , E DO GRUPO 5 (DIREITA) AUMENTO DE 25000 $\times$ . AMBAS APÓS O PROCESSAMENTO TÉRMICO.....	72
FIGURA 44 - SUPERFÍCIE DO GRUPO 3 (DIREITA) APÓS O PROCESSAMENTO TÉRMICO E COM AUMENTO DE 30000 $\times$ . PONTOS “PT1” E “PT2” REFERENTES À ANÁLISE DE EDX. ....	73
FIGURA 45 – COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA DO GRUPO 3 REALIZADA POR EDX. ....	73
FIGURA 46 – VARIAÇÃO DA ESPESSURA MÉDIA DOS GRUPOS CAUSADA PELO TRATAMENTO TÉRMICO. ....	74
FIGURA 47 – VARIAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DOS GRUPOS CAUSADA PELO TRATAMENTO TÉRMICO. ....	75
FIGURA 48 – VARIAÇÃO DO VOLUME MÉDIO DOS GRUPOS CAUSADA PELO TRATAMENTO TÉRMICO.....	75
FIGURA 49 – RETRAÇÃO DO VOLUME MÉDIO DOS GRUPOS CAUSADA PELO TRATAMENTO TÉRMICO.....	76
FIGURA 50 - POROSIDADE MÉDIA DOS GRUPOS REALIZADA PELO MÉTODO DE ARQUIMEDES.....	77
FIGURA 51 - RESISTÊNCIA MÁXIMA DOS GRUPOS IMPRESSOS SUBMETIDOS AO ENSAIO B3B. ....	78



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos ossos (Planell, Best, Lacroix, & Merolli, 2009). .....	25
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de algumas biocerâmicas. Adaptada (Kokubo, 2008). .....	30
Tabela 3 - Classificação dos diversos fosfatos de cálcio conforme a razão Ca/P. (Guastaldi & Aparecida, 2010). .....	32
Tabela 4 - Características do cabeçote de impressão SM 128 aa - adaptada (Fujifilm-USA) .....	42
Tabela 5 - Definição dos cabeçotes de impressão. ....	45
Tabela 6 - Grupos de discos impressos para análise. ....	46
Tabela 7 - Classificação da escoabilidade de pós através do índice de Hausner. Adaptada (Carr, 1965). .....	48
Tabela 8 - Análise do índice de Hausner da mistura de pós para impressão. ....	57
Tabela 9 - Massa das gotas depositadas pelo cabeçote P1. ....	61
Tabela 10 - Massa das gotas depositadas pelo cabeçote P2. ....	61
Tabela 11 - Relação das saturações de solvente dos cabeçotes de impressão quanto à quantidade de repetições do cabeçote P2. ....	63
Tabela 12 - Picos identificados pelo software de infravermelho. ....	70



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3DP	Impressão Tridimensional ( <i>Three Dimensional Printing</i> )
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATD	Análise Térmica Diferencial
ASTM	American Society for Testing and Materials
A-W	Apatita-Wollastonita
B3B	<i>Ball in Three Balls</i>
BAM	Instituto Federal de Pesquisa e Testes de Materiais ( <i>Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung</i> )
BCP	Fosfato de Cálcio Bifásico
BMP	Proteínas morfogênicas ósseas (Bone Morphogenetic Proteins)
CAD	<i>Computer Aided Design</i>
CMC	Compósito(s) de Matriz Cerâmica
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia (Energie Dispersive Spectroscopy)
FDM	Modelagem por fusão e deposição ( <i>Fused Deposition Modeling</i> )
FTIV	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform InfraRed Spectroscopy</i> )
HCA	Hidroxiapatita carbonatada ( <i>carbonated hydroxyapatite</i> )
HR	Índice de Hausner (Hausner Ratio)
MA	Manufatura Aditiva ( <i>Additive Manufacturing</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
MK	Polimetilsilsesquioxano (nome comercial)
PA	Porosidade Aberta
PDC(s)	Polímero(s) pré-cerâmico(s) ( <i>Polymer Derived Ceramics</i> )
PF	Porosidade Fechada
PLA	Poliácido láctico
PMMA	Polimetilmetacrilato
PR	Prototipagem Rápida ( <i>Rapid Prototyping</i> )
SL	Estereolitografia ( <i>StereoLithography</i> )
SLM	Fusão seletiva a laser ( <i>Selective Laser Melting</i> )
SLS	Sinterização seletiva a laser ( <i>Selective Laser Sintering</i> )
STL	<i>STereoLithography</i>
TCP	Fosfato Tricálcico (TriCalcium Phosphate)



# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Introdução</i> .....	1
1.2 <b>OBJETIVOS</b> .....	4
1.2.1 Objetivo Geral .....	4
1.2.2 Objetivos Específicos .....	4
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 <b>MANUFATURA ADITIVA</b> .....	5
2.1.1 Estereolitografia .....	7
2.1.2 Modelagem por Fusão e Deposição .....	9
2.1.3 Sinterização Seletiva a Laser/ Fusão Seletiva a Laser .....	11
2.1.4 Impressão Tridimensional.....	13
2.2 <b>POLÍMEROS PRÉ-CERÂMICOS</b> .....	15
2.2.1 Síntese de polímeros pré-cerâmicos.....	16
2.2.2 Processamento de PDCs .....	18
2.2.3 Aplicações dos polímeros pré-cerâmicos.....	20
2.3 <b>BIOCERÂMICAS PARA REGENERAÇÃO ÓSSEA</b> .....	22
2.3.1 O tecido ósseo .....	22
2.3.2 Implantes para a regeneração óssea .....	25
2.3.3 Biocerâmicas utilizadas como implantes .....	28
2.4 <i>Oportunidade de pesquisa</i> .....	35
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>36</b>
3.1 <b>MATERIAIS</b> .....	36
3.1.1 Fosfato tricálcico.....	36
3.1.2 Polimetilmetacrilato .....	37
3.1.3 Solventes orgânicos .....	37
3.2 <b>PROCESSO DE FABRICAÇÃO</b> .....	38
3.2.1 Preparação dos pós.....	38
3.2.2 Preparação dos solventes .....	40
3.2.3 Processo de impressão tridimensional .....	40
3.2.4 Tratamento térmico para conversão e sinterização .....	46
3.3 <b>ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS</b> .....	47
3.3.1 Difração de Raios X (DRX) .....	47

3.3.2	Análise de tamanho de partícula .....	47
3.3.3	Análise da escoabilidade dos pós (HR) .....	48
3.3.4	Análise reológica dos solventes .....	49
3.3.5	Análise térmica diferencial .....	49
3.3.6	Dilatometria ótica .....	49
3.3.7	Medida de porosidade .....	50
3.3.8	Ensaio mecânico .....	52
3.3.9	Análise microscópica .....	53
3.3.10	Análise de infravermelho .....	53
3.3.11	Análises complementares .....	53
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
4.1	<i>SÍNTESE DO <math>\beta</math>-TCP .....</i>	<i>55</i>
4.2	<i>IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL .....</i>	<i>56</i>
4.2.1	Mistura dos pós .....	56
4.2.2	Preparação do líquido de impressão .....	58
4.2.3	Otimização da impressão .....	60
4.2.4	Processamento térmico .....	63
4.3	<i>CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL .....</i>	<i>68</i>
4.3.1	Determinação de fases cristalinas .....	68
4.3.2	Análise de infravermelho .....	68
4.3.3	Análise microestrutural .....	71
4.4	<i>CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA .....</i>	<i>74</i>
4.4.1	Retração volumétrica e porosidade .....	74
4.4.2	Resistência mecânica .....	77
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>82</b>



# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

O tratamento de defeitos ósseos muitas vezes necessita de um implante que auxilie o processo de regeneração promovido pelo osso. Esse implante é conhecido como enxerto e chega a ser, em número de cirurgias, o segundo mais frequente transplante realizado no mundo, atrás apenas das transfusões sanguíneas (Campana, et al., 2014). Como enxerto, é preferível utilizar parte de outro osso do próprio paciente (enxerto autógeno). No entanto, devido a fatores como tamanho de defeito, número de cirurgias e possíveis complicações, a utilização de enxertos artificiais vem ganhando espaço na regeneração óssea (Horowitz, et al., 2009).

O enxerto ósseo artificial (ou aloplástico), assim como qualquer tipo de implante, deve apresentar uma interação positiva com o organismo do paciente, sem causar toxicidade, e estimular a regeneração e recuperação das funções ósseas. Pela sua similaridade com a parte mineral do osso, as biocerâmicas de fosfato de cálcio têm sido utilizadas para promover a regeneração do tecido ósseo, com destaque para a hidroxiapatita e o fosfato tricálcico (Dorozhkin, 2010).

Entre essas biocerâmicas, a hidroxiapatita é a mais empregada para enxertos na ortopedia e odontologia, pois é o material cerâmico com maior similaridade com a parte mineral óssea, constituída por uma hidroxiapatita carbonatada (Vallet-Regi, 2001). Apesar desta similaridade, enxertos de hidroxiapatita podem permanecer no organismo por anos após a implantação, prejudicando a total regeneração óssea e restauração de suas funções (Dorozhkin, 2010).

O fosfato tricálcico (TCP) apresenta, assim como a hidroxiapatita, propriedades biológicas importantes, como a osteocondução. Como biocerâmica, o  $\beta$ -TCP (fase do fosfato tricálcico estável à temperaturas de até 1150 °C) possui grande importância, pois apresenta também a característica de reabsorção pelo organismo, em taxas que podem ser compatíveis com o processo de criação de um novo tecido ósseo, possibilitando a regeneração completa do osso (Horowitz, et al., 2009).

O uso de enxertos artificiais para regeneração óssea não se restringe apenas a essas biocerâmicas. Os biovidros, por exemplo, possuem sílica (SiO<sub>2</sub>) em sua composição e são biocompatíveis. A presença da sílica é considerada de grande importância para o surgimento de uma camada de hidroxiapatita carbonatada sobre a

superfície, promovendo uma total integração entre o implante e o tecido ósseo. No entanto, esses implantes apresentam baixos valores de propriedades mecânicas e um elevado tempo para a sua reabsorção (Hench, et al., 2010).

Além destas biocerâmicas, a utilização de um tipo diferente de material polimérico, os polímeros pré-cerâmicos, para a fabricação de enxertos ósseos é uma opção para o campo biomédico (Elsayed, et al., 2015), (Elsayed, et al., 2016). Os polímeros pré-cerâmicos (*Polymer Derived Ceramics*, PDCs) possuem a sua cadeia principal formada por silício (Si) e que, após um devido tratamento térmico, convertem-se em um material cerâmico, como sílica (SiO<sub>2</sub>) ou carbetto de silício (SiC). Uma vantagem em se utilizar um polímero pré-cerâmico é usufruir de processos de fabricação normalmente associados a materiais poliméricos (como a injeção) para fabricar produtos cerâmicos (Colombo, et al., 2010).

Um enxerto pode estar na forma de pó, fibras, estrutura densa ou porosa. A forma tem uma importante influência nas propriedades de reabsorção, como em enxertos porosos que possibilitam o crescimento ósseo internamente, porém as suas propriedades mecânicas são prejudicadas. Técnicas para a produção de cerâmicas celulares, como réplica de espumas poliméricas, sol-gel, sacrifício de *template* e manufatura aditiva podem ser utilizadas para fabricar enxertos porosos (Dorozhkin, 2010).

A Manufatura Aditiva (MA), processo de fabricação por deposição e união de camadas sucessivas, pode gerar produtos com qualquer forma e com propriedades específicas alterando a composição de cada camada de material fabricado. A Impressão Tridimensional (3DP), por exemplo, deposita um ligante líquido sobre uma camada de material na forma de pó para unir determinadas regiões sucessivamente até a fabricação da peça (Volpato, 2007). A fabricação de enxertos por 3DP apresenta vantagens como o controle da composição e a possibilidade de fabricar peças com formas ajustáveis aos defeitos de cada indivíduo (Zhou, et al., 2014)

A fabricação de biocerâmicas e outras cerâmicas de engenharia (SiCO, por exemplo) por 3DP utilizando PDC já foi realizada (Sansón, 2014) (Zocca, et al., 2013), onde o PDC encontra-se misturado a outros pós. Uma possibilidade ainda não relatada em outros estudos é jateamento direto, ou impressão, de PDC sobre uma camada de uma biocerâmica, através do cartucho de impressão, e que pode apresentar características únicas.

Este trabalho convergiu estes principais temas abordados e utilizou a 3DP como processo para fabricar peças contendo uma biocerâmica de  $\beta$ -TCP e  $\text{SiO}_2$ , proveniente de um polímero pré-cerâmico, sendo esse depositado diretamente sobre a camada de pó por um processo de jateamento com posterior tratamento térmico para a obtenção de estruturas porosas de biocerâmica, seguido de caracterizações necessárias para os produtos fabricados.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Produzir estruturas porosas, através de Impressão Tridimensional, de  $\beta$ -fosfato tricálcico ( $\beta$ -TCP) que contenham sílica ( $\text{SiO}_2$ ), proveniente de um polímero pré-cerâmico.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar  $\beta$ -TCP e preparar uma mistura com polimetilmetacrilato (PMMA) com propriedades físicas para aplicação em impressão tridimensional como matéria-prima na forma de pó.
- Analisar as propriedades reológicas de soluções de um polímero pré-cerâmico (polimetilsilsesquioxano) dissolvido em um solvente orgânico para ser impresso, como líquido, diretamente sobre a camada de pó no processo de impressão tridimensional.
- Criar uma metodologia de impressão tridimensional com a atuação de dois cartuchos que contenham líquidos aglutinantes distintos.
- Avaliar as propriedades de peças fabricadas por impressão tridimensional aplicada neste trabalho, assim como os efeitos que a presença de silício pode gerar nas propriedades físicas de peças contendo  $\beta$ -TCP.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MANUFATURA ADITIVA

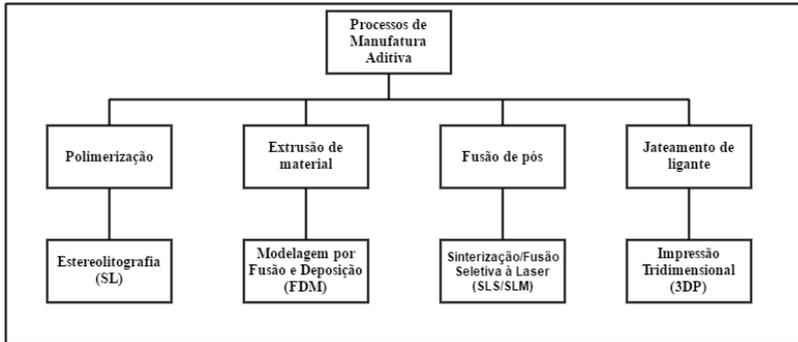
Os processos usualmente utilizados na fabricação de produtos podem ser classificados em quatro principais grupos. São eles: (1) os processos que utilizam de fusão e modelagem dos materiais, como a fundição e a injeção; (2) processos de conformação de materiais, como forjamento, extrusão, metalurgia do pó, entre outros; (3) processos de remoção de material, e.g. usinagem; (4) e processos de adição de material, como soldagem e colagem. Nesse último grupo também entra na classificação os processos de fabricação baseados na adição sucessiva de camadas, geralmente com a mesma espessura, onde a união destas camadas pode ser feita de diversas maneiras. Esse processo de fabricação pode ser chamado de Prototipagem Rápida (PR) (Volpato, 2007).

Inicialmente o processo de RP era assim definido por ter grande importância no processo de desenvolvimento de produtos, reduzindo o tempo de fabricação de protótipos. A sua utilização era basicamente restrita a esta área devido à precisão dimensional e ao pequeno número de materiais disponíveis, restringindo as suas propriedades (Volpato, 2007).

Com o avanço da tecnologia e dos materiais associados à PR, o processo tornou-se capaz de produzir peças para aplicações finais, sendo o nome Manufatura Aditiva (MA). Esta é um processo de fabricação moderno, se comparada aos processos mais comuns, como fundição ou forjamento. Porém, pode se dizer que há tempos é conhecida, pois seus princípios foram utilizados pelos egípcios na fabricação das pirâmides, ou mesmo na alvenaria. O surgimento da MA como processo de fabricação deu-se no final da década de 1980, onde os primeiros equipamentos eram baseados na adição de camadas de resinas fotopolimerizáveis (Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S., 2016).

As técnicas de MA tem como base a utilização de um modelo digital 3D da peça, geralmente criado em software CAD (*Computer Aided Design*), para fabricar o produto através da adição de camadas. As etapas iniciais são as mesmas, assim como o princípio geral de fabricação, porém as principais diferenças entre os diversos processos de MA estão na forma do material utilizado e no modo de unir esse. A Figura 1 ilustra uma pequena classificação dos principais processo de MA baseado na classificação da ASTM.

Figura 1 – Principais processos de manufatura aditiva e suas tecnologias comerciais mais conhecidas. Adaptado de ( ASTM F2792, 2012).



De forma geral, as etapas fundamentais dos processos de MA são as seguintes: (1) desenvolvimento do modelo 3D digital por software CAD e conversão do arquivo para formato STL (*STereoLithography*); (2) transferência do arquivo para o equipamento de MA e preparação da máquina; (3) fabricação do produto, camada por camada; (4) retirada da peça após fabricação; (5) etapas de pós-processamento como retirada da região de suporte, limpeza do material da superfície, impregnação com resinas e/ou tratamentos térmicos para aumento da resistência; e (6) aplicação do produto (Gibson, et al., 2010).

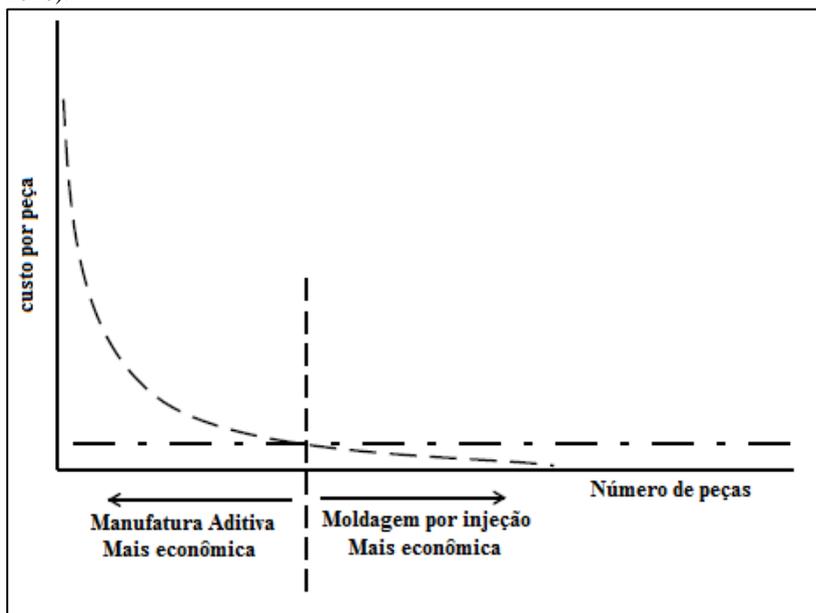
Na segunda etapa do processo, ocorre a leitura do modelo digital da peça e o seu fatiamento em camadas, realizado pelo software do equipamento. Essa espessura vai depender do tipo de processo e do material utilizado. Por se utilizar de camadas de tamanho finito, ocorre muitas vezes que a superfície pode apresentar um acabamento mais grosseiro, devido a questões que envolvem a direção de fabricação e a geometria da peça (efeito escada), além de desvios na geometria da peça (Gibson, et al., 2010).

A fabricação por camadas gera também uma anisotropia na peça, sendo que a direção perpendicular à camada, eixo Z, apresenta propriedades inferiores. Porém, o uso deste processo de fabricação permite a obtenção de geometrias complexas em um único processo, com gasto mínimo de material e em menor tempo (Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S., 2016).

O processo de MA, apesar de versátil, muitas vezes não é o processo mais recomendado. A quantidade de peças que se planeja produzir é um fator muito importante na escolha da MA ou outra técnica de fabricação. A Figura 2 ilustra esse exemplo com um produto

polimérico que pode ser fabricado via moldagem por injeção, muito empregado na indústria, onde a utilização desta técnica só é rentável se a produção for em grande escala.

Figura 2 - Relação custo X número de peças de processos de fabricação por MA e por moldagem por injeção. Adaptada (Srivatsan and Sudarshan, 2016).



A utilização da MA tem aumentado com os avanços nos processos e nos materiais utilizados, levando à expansão de suas aplicações em diversas áreas, desde as mais simples, como fabricação de protótipos, brinquedos, modelos arquitetônicos, esculturas e joias, como também aplicações diretas em áreas como aeroespacial e médica (Gibson, et al., 2010), como se pode ver nas principais técnicas de MA utilizadas a seguir.

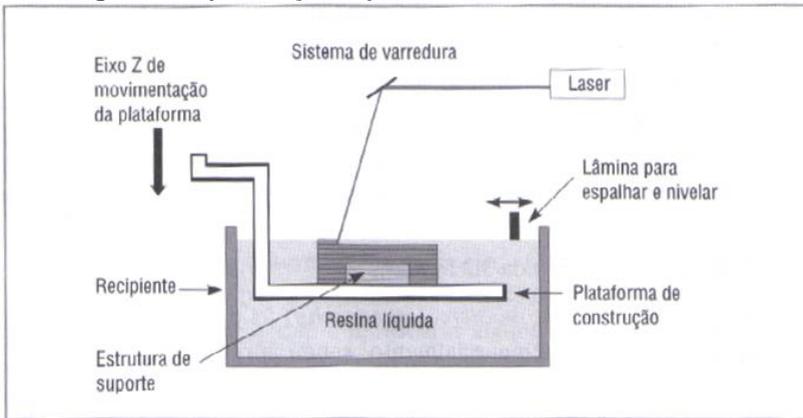
### 2.1.1 Estereolitografia

A Estereolitografia (SL – *StereoLithography*) foi a primeira técnica de MA desenvolvida a ser comercializada no final da década de 1980 (Gibson, et al., 2010). O processo baseia-se na fotopolimerização de uma resina líquida através de um feixe de luz com comprimento de

onda no ultravioleta – UV. O equipamento é composto basicamente por uma fonte de luz UV e uma cuba, contendo uma plataforma, que será preenchida com a resina líquida a ser fotocurada.

No processo a plataforma fica imersa na resina líquida, sendo que a distância à superfície será a espessura da camada a ser fabricada, segundo o modelo digital. O feixe de luz UV solidifica determinadas regiões da camada e, após a solidificação, a plataforma desce o suficiente para que uma nova camada de resina líquida preencha a superfície. O processo pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Representação do processo de SLA (Ahrens, et al., 2007).



As resinas mais utilizadas são as acrílicas e epóxi. A primeira apresenta uma alta reatividade graças às ligações duplas do monômero, mas os produtos são mais instáveis por causa da retração causada nas camadas anteriores, ocorrendo deformações entre as camadas. Resinas epóxi produzem produtos com maior precisão, mais duros e resistentes, porém apresentam uma menor velocidade de polimerização e podem produzir peças mais frágeis. A combinação de ambas as resinas é empregada, pois aumenta a velocidade de polimerização, diminuindo as distorções entre as camadas, reduzindo assim a fragilidade das peças (Gibson, et al., 2010).

Um dos pontos negativos deste processo é o alto custo da matéria-prima. No entanto, é possível o uso de resinas misturadas com partículas cerâmicas que podem ser usadas para a fabricação de peças cerâmicas por SL. A fabricação de compósitos de resinas acrílicas contendo pó de alumina ( $Al_2O_3$ ) em suspensão foi realizada através da microestereolitografia, uma variação do processo SL que apresenta uma

elevada precisão dimensional, da ordem de 10 µm (Provin, et al., 2002). Scalera *et al.* produziram uma resina epóxi com concentrações de hidroxiapatita até 60% em peso e fabricaram peças para engenharia tecidual sem delaminações por SL (Scalera, et al., 2014).

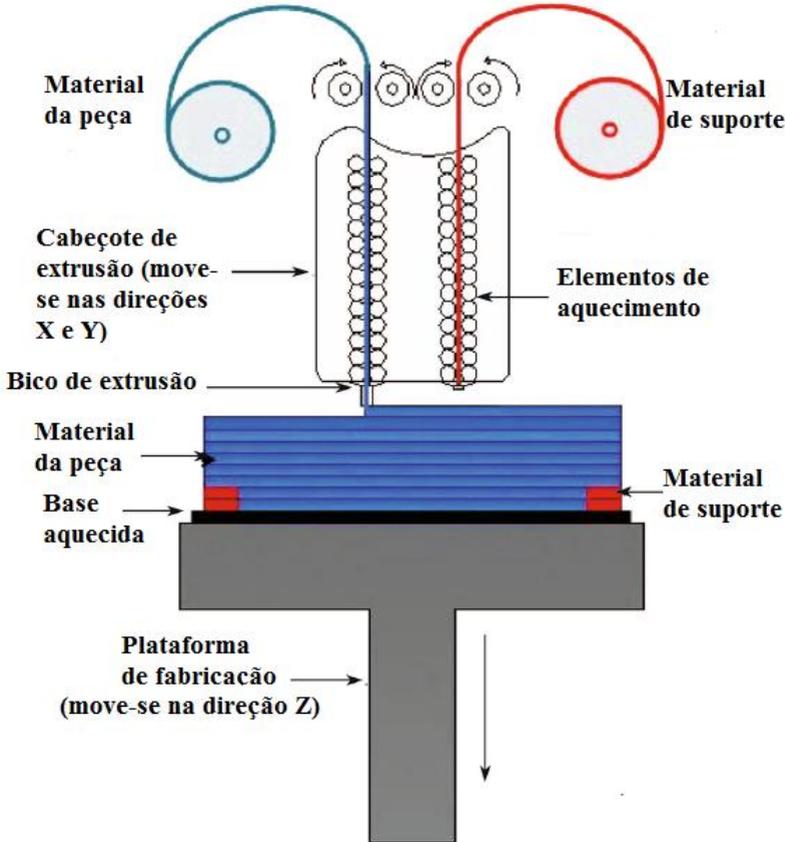
O feixe UV aplicado sobre a camada não é suficiente para promover a total polimerização da resina no processo de SL. Após o término da fabricação, há a necessidade de uma pós-cura em forno de luz UV. Porém, antes deve ocorrer a retirada das estruturas de suporte, fundamentais para fabricar a peça sem que ocorram deformações, flutuações ou afundamento durante a fabricação. Com os devidos cuidados durante o processo e após, a SL produz peças com uma elevada qualidade superficial, não apenas de resinas poliméricas, mas de compósitos para diversas aplicações em áreas como eletrônica, energia, aeroespacial e biomédica (Gibson, et al., 2010). Nessa última área, SL tem sido utilizada tanto para fabricar modelos de parte do corpo para análise prévia de uma cirurgia, quanto para fabricar implantes para a engenharia tecidual (Melchels, et al., 2010).

### **2.1.2 Modelagem por Fusão e Deposição**

A modelagem por fusão e deposição (FDM – *Fused Deposition Modeling*) é outra técnica de fabricação por adição de camadas. Como exemplo de técnicas de extrusão de material, é o processo que tem o nome mais conhecido, porém se junta as demais técnicas de extrusão de material, que são as mais difundidas no mundo, por serem mais acessível ao público. O processo é baseado na extrusão de um fio (ou haste) polimérico através de um bico extrusor, onde é aquecido e amolecido, para ser depositado sobre uma superfície, sendo logo solidificado (Mohamed, et al., 2015). O processo é mostrado na Figura 4.

Os primeiros equipamentos de FDM foram comercializados em 1992 pela empresa *Stratasys, Inc.*, EUA, e deram início as técnicas de extrusão de material que logo tiveram um grande crescimento comercial (Volpato, 2007). Um de seus grandes atrativos é o baixo custo dos equipamentos, comparado à outras técnicas de MA, a possibilidade de utilização em escritórios e domicílios e a matéria-prima utilizada, normalmente polímeros termoplásticos como policarbonato, PLA (poliácido láctico) e ABS (acrilonitrila butadieno estireno), assim como blendas destes. Há também a aplicação de policaprolactona (PCL) na fabricação de *scaffolds* para aplicação biomédica (Zein, et al., 2002).

Figura 4 - Conceito do processo de FDM. Adaptada (Mohamed, Massod, & Bhowmik, 2015).



Também é importante ressaltar que resistência mecânica das peças poliméricas fabricadas por FDM, que estão entre as mais resistentes produzidas por manufatura aditiva (Gibson, et al., 2010) e chegando a até 85% da resistência de peças obtidas por injeção (Volpato, 2007).

Como o material é depositado pelo cabeçote de extrusão, há a necessidade de fabricar regiões de suporte onde não haja uma camada ou material prévio. Essas estruturas de suporte são geralmente fabricadas por um segundo bico de extrusão e são removidos após o processo, com remoção mecânica ou química. Com relação aos outros processos de MA, o FDM é um dos mais lentos, pois a velocidade é

limitada pelo fluxo de material que passa pelo bico de extrusão (Gibson, et al., 2010).

Diversos são os parâmetros no processo de FDM, tais como o material utilizado, espessura da camada de fabricação, direção de fabricação e a estratégia de deposição do polímero. Todos influenciam diretamente na rugosidade da superfície, na precisão dimensional da peça e nas propriedades físicas, em especial nas mecânicas. Neste caso, muito trabalho vem sendo feito na otimização do processo, especialmente na melhora das propriedades mecânicas e na qualidade das peças fabricadas por FDM (Mohamed, et al., 2015).

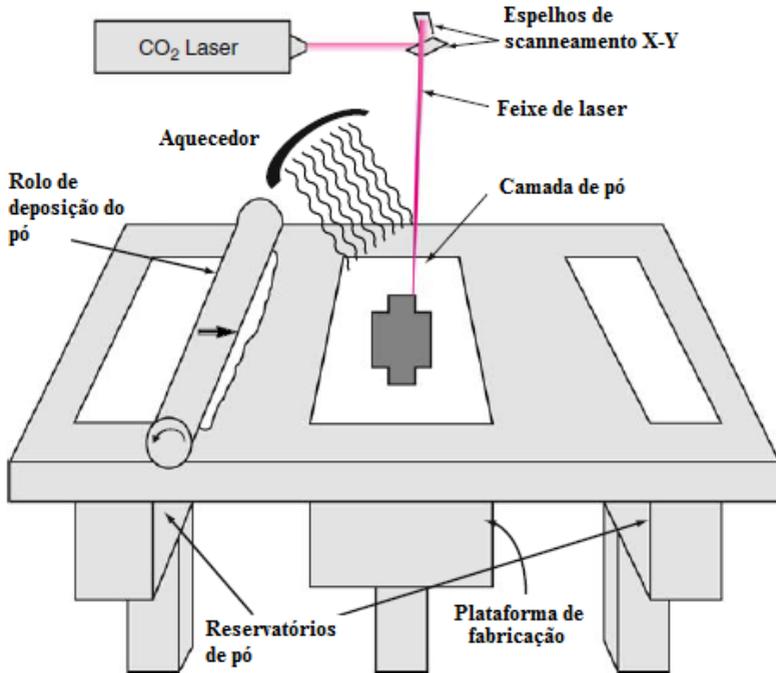
### **2.1.3 Sinterização Seletiva a Laser/ Fusão Seletiva a Laser**

A sinterização seletiva a laser (SLS – *Selective Laser Sintering*) teve seu primeiro equipamento comercializado em 1992 e surgiu de uma parceria entre a Universidade do Texas e a empresa DTM Corporation (Volpato, 2007). Essa tecnologia utiliza um feixe de laser de CO<sub>2</sub> que incide sobre uma camada de pó para sinterizá-lo (Figura 5). A sobreposição de camadas de pós e a aplicação do laser fabricam, após diversas repetições, uma peça com elevada resistência. O processo de SLS foi inicialmente desenvolvido para produção de protótipos de plástico, porém por utilizar materiais na forma de pós, possui uma versatilidade muito grande (Gibson, et al., 2010).

Parâmetros como velocidade de varredura do laser, potência do laser e diâmetro do feixe definem a quantidade de energia fornecida para uma determinada região do leito de pó e devem ser suficientes para a sinterização dos pós na camada e também para a união com camadas inferiores. Para metais é necessária a utilização de uma câmara com atmosfera inerte (ou vácuo) evitando a oxidação do material e riscos de explosão. O pó não sinterizado tem a função de suporte para a fabricação e pode ser reaproveitado (Gibson, et al., 2010).

O mesmo princípio de processo é utilizado na fusão seletiva a laser (SLM – *Selective Laser Melting*), onde a principal diferença é que a energia fornecida pelo feixe de laser é suficiente para causar a fusão do material na forma de pó. A densidade das peças fabricadas por SLM tende a ser maior que as fabricadas por SLS por ocorrer localmente a fusão do material, porém muitas vezes se limita a materiais poliméricos ou metais e ligas metálicas com menores pontos de fusão (Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S., 2016).

Figura 5 - Representação do processo de SLS. Adaptada (Gibson, Rosen, Stucker, 2010).



O processo de SLS/SLM, apesar da versatilidade, apresenta algumas desvantagens em relação a outros processos. A qualidade da superfície de peças fabricadas pela rota de pó tende a ser inferior, apresentando uma rugosidade na superfície, causada pelas partículas presentes nesta. A precisão dimensional pode também ser afetada pela forma da matéria-prima utilizada. E mesmo sendo um processo de sinterização (ou fusão), as propriedades mecânicas normalmente são inferiores se comparadas com processos convencionais de fabricação, muito por causa da presença de poros. Todavia todos estes problemas podem ser resolvidos com pós-processamento das peças, tais como polimento, usinagem e tratamentos térmicos (Olanami, et al., 2015).

O custo elevado dos equipamentos e da energia utilizada no processo são os principais limitadores desta tecnologia. No entanto, sua aplicação, em especial com materiais metálicos, é justificada na fabricação de produtos avançados, como na área de robótica

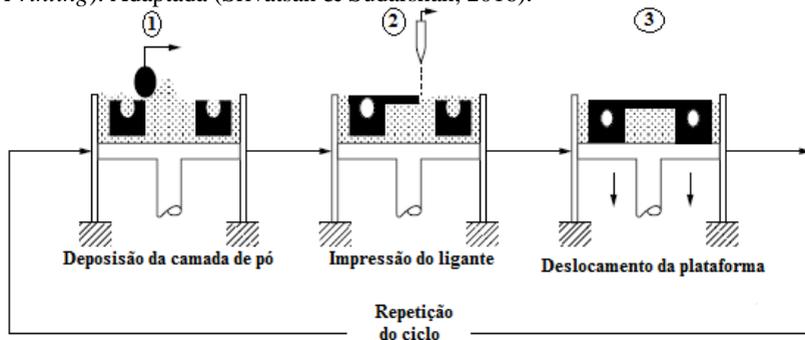
(Calagnano, et al., 2014), militar (Das, et al., 1998) e na área aeroespacial (Wits, et al., 2013).

### 2.1.4 Impressão Tridimensional

O processo de impressão tridimensional (3DP – *Three Dimensional Printing*) foi desenvolvido pelo MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) em 1993 e tem como princípio a deposição de um aglutinante líquido, por um cabeçote de impressão, sobre uma camada de material na forma de pó. Faz parte das técnicas de jateamento de ligantes e é assim denominada por se assemelhar com a impressão jato de tinta utilizada em impressoras de papel, porem é impresso um liquido com função aglutinante. (Volpato, 2007).

O ciclo do processo é iniciado com a deposição de uma camada de pó do material a ser produzido sobre uma plataforma de fabricação (leito de pó) (etapa 1). O software do equipamento posiciona o cabeçote de impressão sobre as regiões onde deve ser depositado o ligante, iniciando o processo de impressão do ligante. O ligante líquido impresso irá se espalhar por um determinado volume de pó causando a aglutinação deste, sendo suficiente para promover também a união com a camada de pó anterior (etapa 2). Após ocorrer a impressão do ligante, a plataforma de fabricação se desloca para baixo para que uma nova camada de pó seja depositada e o ciclo se repita (etapa 3). A Figura 6 demonstra as etapas deste processo (Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S., 2016).

Figura 6 - Modelo do processo de impressão tridimensional (3D Printing). Adaptada (Srivatsan & Sudarshan, 2016).



Por utilizar um ligante líquido para realizar a união do material e por não haver restrição ao tipo de material utilizado, desde que esteja na forma de pó, a impressão tridimensional é um processo muito versátil. O ligante a ser utilizado deve interagir com o pó para que possa fornecer à peça uma estabilidade mecânica suficiente para o manuseio após a impressão (Gibson, et al., 2010).

Na impressão tridimensional há a necessidade de pós-processamento das peças. Primeiramente, deve-se retirar o pó solto da superfície da peça, que serviu de suporte durante o processo de fabricação, utilizando normalmente ar comprimido. Quando utilizado gesso ou materiais similares, para aumentar a resistência mecânica, é empregado um infiltrante à base de resina epóxi, uretano ou cianoacrilato (Volpato, 2007). Para materiais metálicos e cerâmicos é possível realizar também a sinterização das peças em forno, necessitando a remoção prévia do ligante.

Por utilizar pó, assim como na SLS/SLM, as peças podem apresentar uma superfície grosseira. A deposição do ligante pode também influenciar na precisão dimensional das peças, pois se a quantidade de ligante depositada por volume de pó (definida como saturação) for elevada, pode acabar unindo um maior número de pó em regiões externas das peças, fazendo com que as dimensões sejam maiores que as projetadas (Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S., 2016).

A versatilidade da impressão tridimensional pode ser também associada à utilização do ligante depositado pelo cabeçote. Esse ligante pode apenas promover a aglutinação dos pós dando à peça somente a estabilidade mecânica, muitas vezes sendo substituído ou eliminado da peça sem alterar a composição do material. Esse tipo de ligante é definido como um ligante passivo (Utela, et al., 2008).

Clorofórmio pode ser usado como ligante na impressão de poliácido láctico (PLA) em pó, dissolvendo parte destes e evaporando logo após, sem deixar resíduos (Giordano, et al., 1997). Na utilização de solventes orgânicos impressos pelo cabeçote o agente ligante quase sempre é o pó, ou está misturado nesse, sendo dissolvido pelo solvente e mantendo unido o pó após a evaporação deste solvente. Outros tipos de ligantes poliméricos, como ceras e resinas, podem ser usados com a grande maioria dos materiais e podem ser eliminadas termicamente sem deixar resíduos (Utela, et al., 2008).

O ligante pode possuir em sua constituição algum material que não seja eliminado da peça após o pós-processamento, reagindo com o pó e alterando as propriedades e a composição do material da peça, sendo assim definido como ligante ativo. A sílica coloidal é muito

utilizada pela facilidade no manuseio. Depois de impressa sobre o pó, pode-se reduzir o pH para formar um gel que mantém o material unido. Sob alta temperatura há a formação de sílica que permanece na peça final (Utela, et al., 2008).

A impressão tridimensional é considerada uma técnica de MA de baixo custo, pois não necessita de equipamentos caros, como laser, e pode possuir uma alta velocidade de fabricação. Diferente de técnicas como SLM, as peças fabricadas apresentam uma porosidade intrínseca do processo podendo comprometer as propriedades mecânicas. Mesmo assim, os avanços nos equipamentos e o desenvolvimento de materiais para o processo vêm aumentando a aplicação da 3DP no mundo em cerca de 20% ao ano (Volpato, 2007).

## 2.2 POLÍMEROS PRÉ-CERÂMICOS

Os polímeros são uma classe de materiais com características distintas, determinadas pela sua estrutura molecular em cadeias, onde há a repetições de uma ou mais estruturas básicas conhecidas por meros, formadas basicamente por hidrocarbonetos. Essas longas cadeias apresentam ligações covalentes entre os meros e ligações secundárias, mais fracas, entre cadeias. As cadeias acabam formando um entrelaçamento entre si, fornecendo aos polímeros uma capacidade de elasticidade elevada quando submetidos a tensões trativas. O tamanho das cadeias e as ligações entre elas tem influência nas propriedades dos polímeros, como a temperatura de transição vítrea (em polímeros amorfos) ou a temperatura de fusão (em semicristalinos), que são baixas se comparada a materiais metálicos e cerâmicos (Callister, et al., 2008).

Os polímeros apresentam propriedades reológicas que variam com a temperatura. Essas características possibilita a fabricação de produtos utilizando técnicas que empregam temperatura e pressão, onde o material é aquecido para aumentar a sua fluidez e é forçado contra um molde. A versatilidade de formas e geometrias dos produtos poliméricos que podem ser obtidas por técnicas como a injeção é uma vantagem muito interessante, assim como a elevada taxa de fabricação (Callister, et al., 2008).

Diferentemente dos polímeros, os materiais cerâmicos necessitam de maiores temperaturas durante o processo de fabricação, sendo necessário dar a forma aos produtos e então leva-los a altas temperaturas para gerar as propriedades mecânicas requeridas (processo de sinterização). Esse processo pode gerar elevada porosidade, retração

volumétrica e o surgimento de trincas no produto (Canevaloro Jr., 2002).

Utilizando polímeros composto por silício, em lugar de carbono, foi possível, na década de 1970, a fabricação de materiais cerâmicos através da conversão térmica destes polímeros, formando carbeta de silício. Foram utilizados polímeros como os polissiloxanos e polissilazanos para a fabricação de fibras de SiC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para aplicação em alta temperatura (Greil, 2000).

Essa nova técnica de fabricação deu início à utilização dos chamados polímeros pré-cerâmicos (*PDC – Polymer Derived Ceramics*) que são sistemas inorgânico-organometálicos poliméricos que geram cerâmicas, com uma composição química específica e uma organização nanoestrutural, através de tratamento térmico sobre atmosfera controlada. Por ser um material polimérico, é possível aplicar as técnicas de fabricação convencionais para este grupo de material, usufruindo de suas vantagens para obter produtos cerâmicos após um devido tratamento térmico. Uma etapa crítica e de extrema importância para os PDCs é a síntese do polímero que pode dar origem a cerâmicas avançadas, geralmente amorfas (Colombo, et al., 2010).

### **2.2.1 Síntese de polímeros pré-cerâmicos**

A microestrutura de um material cerâmico proveniente da conversão de um polímero é profundamente influenciada pelo tipo do polímero e pela sua estrutura molecular, da mesma forma que essa estrutura influencia as propriedades de processamento deste polímero. Logo a síntese do polímero pré-cerâmico é uma das etapas mais importantes e requer planejamento e atenção (Colombo, et al., 2010).

Para a síntese do monômero é comumente utilizado um composto de silício e cloro (R<sub>x</sub>SiCl<sub>4-x</sub>), onde o radical R é tipicamente constituído de grupos orgânicos (Colombo, et al., 2010). Sendo assim, o composto passa a ser definido como um Clorossilano orgânico. Esse composto é um subproduto do processamento de silicone, de fácil aquisição e apresentando um baixo custo (Greil, 2000).

A premissa básica na síntese do monômero é a eliminação dos átomos de cloro, podendo haver também a introdução de outros átomos com o oxigênio (O), boro (B), nitrogênio (N), alumínio (Al) e a permanência (ou não) do carbono. A Figura 7 fornece uma visão geral dos monômeros que podem ser sintetizados. Propriedades como solubilidade, estabilidade térmica e química, ópticas e reológicas podem

ser ajustadas pela alteração dos grupos funcionais R dos monômeros (Colombo, et al., 2010).

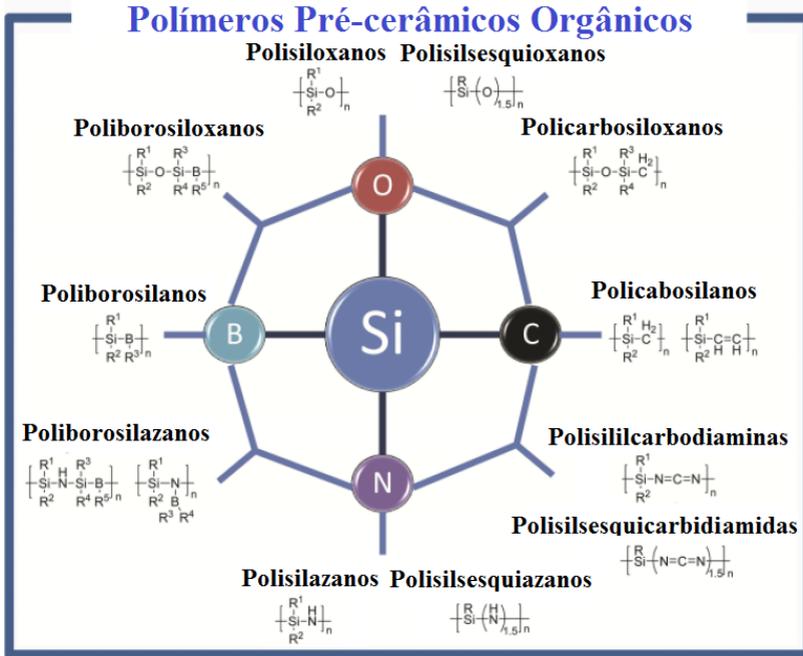
Entre os principais requisitos que os polímeros pré-cerâmicos devem possuir após a síntese estão: um peso molecular suficientemente alto para que não haja a volatilização das moléculas durante o processamento; propriedades reológicas apropriadas para o processo ao qual serão submetidos; e a presença de grupos funcionais para que ocorram ligações entre as cadeias antes da conversão para cerâmica, entre outros (Colombo, et al., 2010).

Entre os PDCs mais empregados estão os polycarbossilanos que possuem carbono na sua estrutura da cadeia principal. Esses polímeros pré-cerâmicos são utilizados na fabricação de fibras de carbetto de silício (SiC), pois necessitam de temperaturas bem abaixo das normalmente utilizadas na rota tradicional, utilizando pós, e também porque possuem um elevado rendimento na conversão (Colombo, et al., 2010).

Os polissiloxanos são conhecidos como silicones e muito utilizados na indústria de materiais de construção, como selantes (Colombo, et al., 2010). A síntese destes polímeros é normalmente realizada com clorossilanos na presença de água, formando um polímero que apresenta em sua cadeia principal a presença de silício e oxigênio. A conversão dos polissiloxanos é a maneira mais simples e fácil de obter vidros de oxicarbeto de silício (SiCO) com alta concentração de Carbono, apresentando maiores propriedades que os vidros de sílica, tais como elevada dureza, tenacidade à fratura e temperatura de transição vítrea maiores (Schiavon, et al., 2015).

Polissilazanos possuem nitrogênio em sua estrutura da cadeia principal, podendo gerar cerâmicas de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carbonitreto de silício (SiCN) e carbetto de silício, com estrutura amorfa e que pode sofrer cristalização com devido tratamento térmico. O Processo convencional de fabricação de compósitos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e SiC, através da sinterização dos pós, geram desvantagens, pois o SiC retarda esse processo. Nessa rota, é necessária uma elevada temperatura, próxima a  $1800^\circ\text{C}$ , que pode promover um indesejável crescimento dos grãos (do ponto de vista das propriedades mecânicas). Utilizando polissilazanos, a temperatura necessária para fabricar esses compósitos é menor, podendo formar compósitos de matriz cerâmica (CMC) com elevada resistência mecânica, tenacidade e resistência à oxidação (Bao, et al., 1999).

Figura 7 - Grupos de polímeros pré-cerâmicos. Adaptada (Colombo, Riedel, Mera, & Sorarú, 2010).



Compostos como boro (B) e alumínio (Al) podem gerar sistemas cerâmicos quaternários com propriedades distintas. A introdução de B ou Al em polissilazanos produzem cerâmicas como SiBCN ou SiAlCN, que possuem resistência à oxidação, elevada estabilidade e propriedades mecânicas à altas temperaturas (Riedel, et al., 2006).

### 2.2.2 Processamento de PDCs

Uma das grandes vantagens na utilização de PDCs é a aplicação de processamento de polímeros para a fabricação de materiais cerâmicos, podendo fabricar peças com geometrias próximas à geometria final, utilizando baixas temperaturas quando comparadas ao processo de sinterização, reduzindo assim o tempo e o custo da produção (Colombo, et al., 2010).

Os processos de conformação de polímeros, como moldagem por injeção, moldagem por sopro, termoformagem, extrusão de filmes e perfis são mais comuns para os materiais poliméricos do que para

outros. Os polímeros podem ainda estar na forma líquida ou sólida, dependendo do seu peso molecular e da temperatura, podendo ser assim empregados processos de moldagem a baixas temperaturas (Canevaloro Jr., 2002).

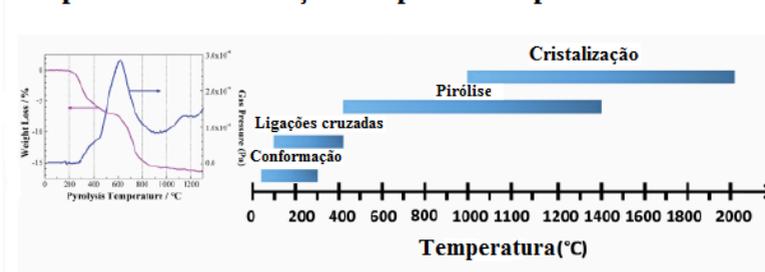
Um importante requisito para o processamento de PDCs é que, após a conformação, o polímero deve ser submetido a um processo de cura, a temperaturas tipicamente abaixo de 250°C, promovendo as ligações cruzadas entre as cadeias, para que a peça mantenha a sua forma (Greil, 2000). A possibilidade de pós-processamento das peças poliméricas antes da conversão é um dos benefícios desta rota de processamento de materiais cerâmicos.

Após a fabricação e consolidação da peça polimérica ocorre o processo de ceramização, ou seja, a conversão do polímero para uma cerâmica através da pirólise. A temperaturas próximas de 400°C ocorre a eliminação de grupos orgânicos funcionais tais como CH<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, entre outros, causando a formação de poros interconectados na peça (Greil, 2000).

A sequência no aquecimento promove a ceramização em temperaturas que variam de 800°C a 1000°C para a maioria dos casos. Por causa da morfologia das cadeias poliméricas, a microestrutura da cerâmica formada é amorfa, sendo necessária uma temperatura maior de processamento para que ocorra a cristalização. A Figura 8 mostra as etapas térmicas aplicadas aos polímeros pré-cerâmicos (Colombo, et al., 2010).

Figura 8 - Transformações dos polímeros pré-cerâmicos submetidos ao aquecimento. Adaptada (Colombo, Riedel, Mera, & Sorarú, 2010).

### **Etapas de transformações de polímeros para cerâmicas**



O processo de conversão causa uma liberação de gases e a formação de porosidade ao longo de toda a peça, ocorrendo ao final uma retração volumétrica que pode variar de 10% a 30% (Figura 9). Isto

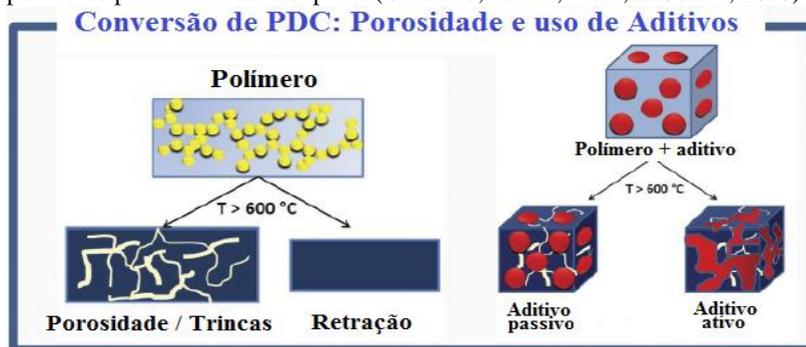
pode gerar defeitos como trincas e poros que, além de impossibilitarem a obtenção de uma cerâmica totalmente densa, também diminuem as propriedades mecânicas da peça. Para diminuir o efeito dessa perda volumétrica, aditivos podem ser adicionados para que haja o preenchimento dos vazios dentro da peça (Colombo, et al., 2010).

Os aditivos, que podem ser de qualquer tipo de material e em formas diversas, são adicionados ao polímero antes da conformação. Eles podem ser inertes, não reagindo com o material da matriz durante todo o processo, servindo apenas para reduzir a retração volumétrica. Caso os aditivos sejam ativos, ocorrerá em alguma etapa do processo a interação destes com a matriz, normalmente com os produtos gasosos liberados durante o aquecimento, formando novos compostos (Colombo, et al., 2010).

### 2.2.3 Aplicações dos polímeros pré-cerâmicos

Por suas notáveis propriedades físicas e químicas e também por causa da versatilidade na fabricação, as cerâmicas derivada de polímeros possuem algumas aplicações importantes em áreas de tecnologia de ponta. Ademais é possível o ajuste das propriedades utilizando aditivos durante a fabricação.

Figura 9 - Efeito de aditivos na retração volumétrica de peças de polímeros pré-cerâmicos. Adaptada (Colombo, Riedel, Mera, & Sorarú, 2010).



Os primeiros produtos de PDCs e que acarretaram em um grande desenvolvimento para essa área foram os produtos de fibras cerâmicas. Essas fibras apresentam elevada resistência à oxidação e alto desempenho mecânico a altas temperaturas, maiores que fibras de

Carbono. Essas fibras podem ser de SiC, SiCO, SiNC, SiBCN ou mesmo SiTiOC (Colombo, et al., 2010).

A presença de Oxigênio é prejudicial às propriedades mecânicas de fibras e outras peças cerâmicas, pois ele forma uma fase de oxicarbeto de silício que, a temperaturas acima de 1200 °C, se decompõem, levando a perda de massa e ao crescimento de cristais de SiC, degradando a resistência mecânica. No caso de fibras de SiC o oxigênio pode reduzir a resistência a tração de 6.2 GPa para 3 GPa, e o módulo elástico pode diminuir de 440 GPa para 200 GPa (Colombo, et al., 2010).

A adição de boro e nitrogênio permite a síntese de fibras que suportam temperaturas de até 1700°C mantendo a microestrutura amorfa, em atmosfera inerte, e com resistência mecânica similar as fibras de SiC, porém com resistência à oxidação e à fluência maiores (Colombo, et al., 2010).

Os PDCs são comumente utilizados para a fabricação de Compostos de Matriz Cerâmica (CMC) são materiais compósitos que apresentam fibras cerâmicas espalhadas em uma matriz também de material cerâmico. Estes PDCs podendo originar tanto a matriz quanto a fibra. Pela perda volumétrica de material durante a conversão, muitas vezes é necessário ciclos de infiltração do polímero na matriz, e posterior conversão, até que a porosidade seja suficientemente pequena (Greil, 2000).

Compósitos de matriz cerâmica podem ser utilizados como componentes de frenagem em veículos de alto desempenho como motocicleta e carros de alto desempenho, caminhões, trens e aeronaves. Esses componentes possuem uma matriz de SiC com fibras de carbono como reforço, conferindo um bom coeficiente de atrito (<0.5), baixo peso e menor desgaste em relação à freios metálicos (Greil, 2000).

Revestimentos cerâmicos fabricados a partir de polímeros são uma das grandes aplicações de PDCs. Quando polímero, a formação de um filme sobre um substrato é meio relativamente simples, podendo-se utilizar de diversas técnicas. Os PDCs podem ser carregados com diversos aditivos para que possuam propriedades que não restringem a aplicação destes filmes para proteção ou diminuição do atrito, mas também funcionalizam para aplicações óticas e eletrônicas. Por possuir pequenas dimensões, a conversão para cerâmica não gera uma grande quantidade de poros, assim como nas fibras. Esses revestimentos podem proteger superfícies metálicas contra oxidação, corrosão e desgaste (Colombo, et al., 2010).

Por fim, filmes de PDCs podem formar na superfície um recobrimento poroso, utilizando aditivos que promovam a geração dos poros. Essa última característica pode ser estendida para produtos com maiores dimensões, produzindo cerâmicas porosas que apresentem porosidade de até 70 vol%. Filmes e peças porosas apresentam diversas aplicações como a separação de gases, suporte catalítico, proteção térmica e dispositivos biomédicos (Colombo, et al., 2010).

Outras aplicações de cerâmicas derivadas de polímeros vão desde a utilização de SiCN como componente de baterias de lítio (sendo quimicamente estável, pode proteger do desgaste o grafite do ânodo), o uso de SiCO podem ser utilizados como velas em motores (podendo suportar temperaturas de até 1300°C), o desenvolvimento de cerâmicas com propriedades piezelétricas, e até a utilização de resinas selantes de PDCs para conversão in situ em compósitos da estrutura de naves espaciais (Colombo, et al., 2010).

## 2.3 BIOCERÂMICAS PARA REGENERAÇÃO ÓSSEA

### 2.3.1 O tecido ósseo

O osso é um material compósito que apresenta uma estrutura hierárquica, ou seja, apresenta uma subdivisão em sua estrutura, onde todas as subdivisões possuem características e funções em sua ordem de atuação, tornando o osso uma estrutura incrivelmente funcional e, por conta disto, extremamente difícil de ser analisada (Kokubo, 2008).

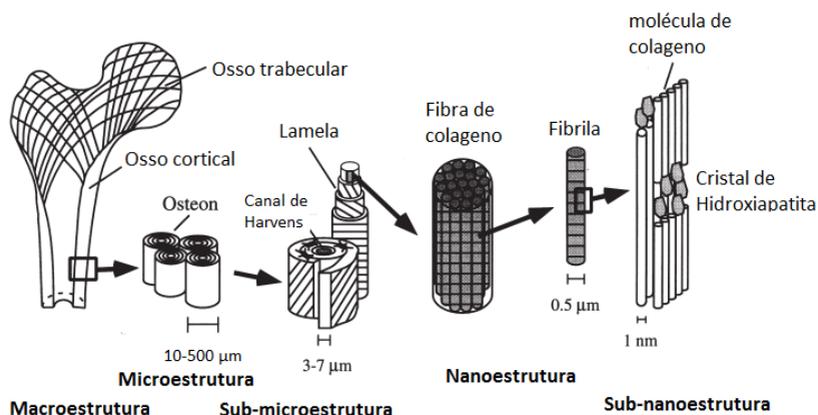
Essa divisão inicia-se em escala macroscópica, onde uma mesma unidade óssea pode ser dividida em dois modelos distintos, decorrente de sua porosidade (Rho, et al., 1998). O osso cortical (ou compacto) forma sempre a superfície externa dos ossos e chega a representar 80% da massa óssea do corpo. Apresentando uma elevada densidade levando a possuir uma resistência mecânica a compressão alta (Planell, et al., 2009).

A parte do osso que apresenta uma elevada porosidade é definida por osso trabecular (ou esponjoso), podendo apresentar de 50 a 90% do seu volume composto de poros, o que leva a uma redução na resistência mecânica de cerca de 90%, mas é importante para que haja uma maior área de superfície para a formação de células vermelhas do sangue (Planell, et al., 2009).

Em escala microscópica (entre 500 – 10 µm) encontram-se estruturas como os sistemas de Harvens, Ostens e trabéculas simples, dependendo do tipo de osso (cortical ou trabecular). Entre 10 e 1 µm

podem-se encontrar as lamelas, já em outro nível de hierarquia. As Fibras e Fibrilas são estruturas em escala nanométrica, e por fim, com dimensões de poucos nanômetros ocorre a configuração entre moléculas de colágeno e cristais de hidroxiapatita, formando um material de natureza compósita. Essas divisões podem ser vistas na Figura 10 (Rho, et al., 1998).

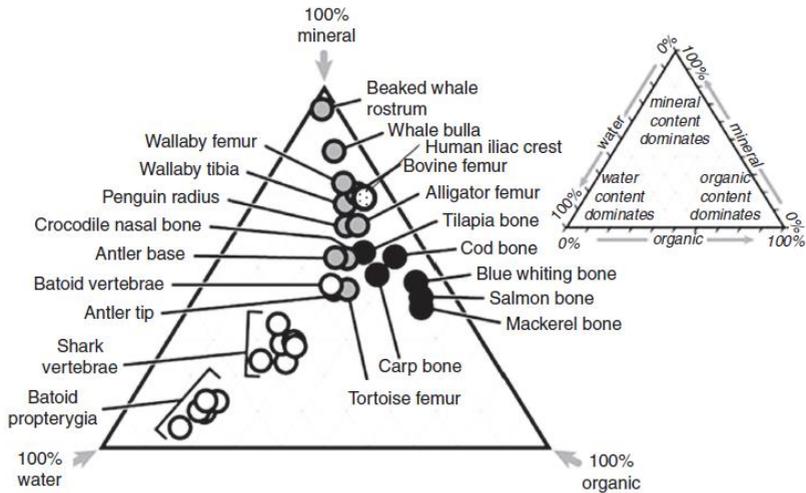
Figura 10 - Divisão hierárquica dos ossos, adaptada (Rho, Kuhn-Spearing, & Zioupos, 1998).



Quanto a sua constituição, o osso é dividido basicamente em três grupos de materiais, sendo eles: uma parte mineral, constituída de um fosfato de cálcio; uma parte orgânica, em sua maioria de colágeno, mas também com outras proteínas; e água. A quantidade de cada constituinte depende da espécie, da região do corpo, das condições de saúde e da idade, podendo variar segundo o diagrama ternário da Figura 11 (Boskey, 2013).

A porção mineral encontrada nos ossos representa cerca de 2/3 do peso total do osso seco, e 43% de seu volume (Vallet-Regi, 2001). Ela é constituída por hidroxiapatita, um fosfato de cálcio que apresenta a estrutura  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ , e seus cristais se arranjam de forma hexagonal. A sua estrutura cristalina possibilita a ocorrência de substituições catiônicas e aniônicas, onde o íon  $\text{Ca}^{2+}$  pode dar lugar a íons como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , entre outros, e os grupos fosfatos  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ser substituídos por carbonatos, entre outros (Planell, et al., 2009).

Figura 11 - Diagrama de fases de ossos de diversos vertebrados (Boskey, 2013).



De fato, a hidroxiapatita encontrada nos ossos apresenta uma estrutura mais complexa, devido a essas substituições, e pode ser apresentada pela forma:  $\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{CO}_3)_x(\text{HPO}_4)_y(\text{OH})_{0,3}$ , sendo que o  $\text{CO}_3^{2-}$  pode ser substituído por íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , e os valores de “x” e “y” dependeram da idade do indivíduo e é definida como hidroxiapatita carbonatada (*carbonated hydroxyapatite* – HCA). Os cristais ficam posicionados entre moléculas de colágeno, e são responsáveis pela rigidez do osso (Boskey, 2013).

O sistema hierárquico ósseo, aprimorado por milhões de anos de evolução, reflete nas suas propriedades mecânicas. Essas propriedades dependem claro do tipo de osso (cortical ou trabecular), idade, questões de saúde e até alimentação do indivíduo, porém em geral podem atingir valores como os dispostos na Tabela 1 (Planell, et al., 2009). Mesmo com sua incrível estrutura e propriedades, os ossos apresentam falhas e defeitos que podem ou não serem corrigidos pelo próprio osso. Em casos extremos, onde a regeneração do osso não é suficiente, é necessário um material que preencha o defeito e auxilie na restauração da estrutura e das funcionalidades do tecido ósseo.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos ossos (Planell, et al., 2009).

Tipo de osso	Resistência à compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo Elástico (GPa)
Compacto	100 -250	50-150	12-34
Trabecular	2-12	-	0.05 – 0.5

### 2.3.2 Implantes para a regeneração óssea

O osso apresenta uma incrível estrutura organizacional, derivado de eras de evolução e seleção natural. No entanto, para os seres humanos, o aumento na expectativa de vida ocasionou o surgimento de doenças que não são relevantes do ponto de vista evolucionar, já que surgem depois do período fértil dos indivíduos. Essas doenças, tais como a osteoporose, aumentam as chances de fratura dos ossos, o que pode causar danos severos ao indivíduo (Kokubo, 2008).

Em ossos saudáveis, ao longo da vida do indivíduo, ocorre um importante mecanismo de remodelamento ósseo. Essa atividade é uma forma de manutenção do osso, onde células ósseas conhecidas como osteoclastos são responsáveis pela reabsorção da parte mineral do osso em determinadas regiões para a formação do tecido ósseo em uma região que apresente fratura, como trincas e defeitos maiores (Figura 12), ou que esteja sendo estimulada por um carregamento mecânico (Li, et al., 2006).

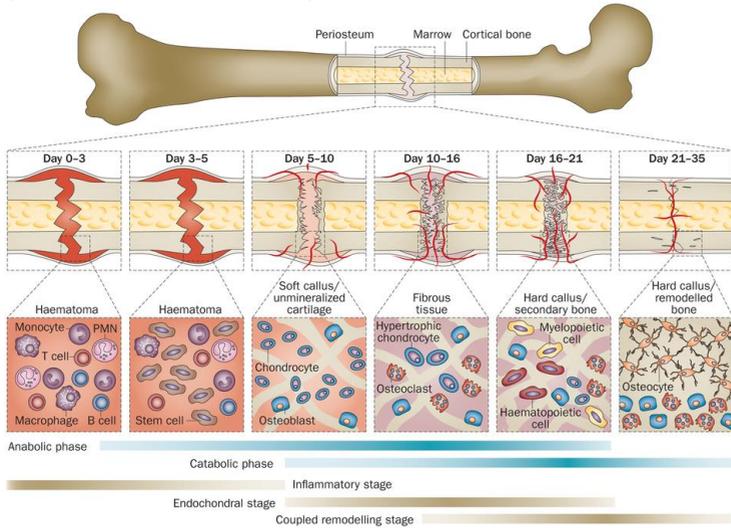
Entretanto, com a perda da densidade óssea causada pelo envelhecimento (osteoporose), ou outras doenças como câncer e má formação óssea, ocorre o surgimento de defeitos que podem ser grandes demais, sendo que o próprio mecanismo de regeneração do osso não é capaz de solucionar o problema. Para isso, é necessário que haja uma estrutura que possa preencher o vazio existente, a fim de sustentar o crescimento ou a regeneração do osso, conhecida como enxerto (Oryan, et al., 2014).

A utilização de um implante como função de enxerto na região do defeito é um mecanismo eficiente no processo de regeneração do tecido ósseo. Há diferentes tipos de materiais que podem ser utilizados como enxertos, sendo que a melhor opção é a remoção e utilização de outro pedaço do osso do próprio paciente, conhecido como enxerto autógeno (Campana, et al., 2014).

Estes enxertos trazem consigo células osteogênicas (células que formaram um novo osso), fatores de crescimento ósseo (como proteínas morfogênicas ósseas – BMP's) que são capazes de induzir células

osteogênicas. Estes enxertos também são osteocondutores, ou seja, possibilitam que células ósseas possam aderir sobre a superfície (Oryan, et al., 2014).

Figura 12 – Processo de regeneração de defeitos ósseos. Adaptada (Einhorn & Gerstenfeld, 2015).



Mesmo sendo a melhor opção para a regeneração de defeitos ósseos, os enxertos autógenos tem uma limitação em suas aplicações clínicas. A sua utilização é muitas vezes inviável devido à necessidade de uma segunda região cirúrgica (para a retirada do enxerto, normalmente nos ossos da tíbia ou do osso ilíaco), potenciais complicações desta segunda cirurgia e tamanho muito grande do defeito (Horowitz, et al., 2009).

Uma segunda opção é a utilização de enxertos alógenos, derivados de ossos de outro indivíduo da mesma espécie, normalmente obtidos de banco de ossos. Apesar de serem biologicamente compatíveis, não apresentam as mesmas propriedades que os enxertos autógenos, além de outras limitações como a possibilidade de rejeição, transmissões de doenças e o custo elevado para manutenção do banco de ossos e preparação do enxerto (Oryan, et al., 2014).

Há a disposição também enxertos xenógenos, que são obtidos de ossos de espécies diferentes, como ossos bovinos, após a retirada da parte orgânica destes. Apresentam características osteocondutivas, mas

assim como os enxertos alógenos, podem causar rejeições e reações inflamatórias locais e sistêmicas (Caminha, 2012).

Por fim, outra possibilidade para tratar defeitos ósseos é a utilização de enxertos de origem artificiais, conhecidos como enxertos aloplásticos. Esse tipo de implante não apresenta vantagens como as dos enxertos autógenos (a manutenção de células osteogênicas e proteínas BMP's), porém não apresentam a possibilidade de transmitirem doenças e podem ser fabricados com materiais bioativos, até bioreabsorvíveis (Oryan, et al., 2014).

De modo geral, os materiais utilizados como implantes para o corpo podem ser classificados quanto aos efeitos locais e sistêmicos que esses causam no indivíduo. Implantes que causam um efeito negativo e danoso são conhecidos como biotóxicos. Quando inseridos no meio biológico, ocorre à eliminação de substâncias em concentração tóxica e a formação de células antigênicas, podendo causar desde reações imunes a inflamações severas, complicando a saúde do indivíduo (Dorozhkin, 2010). Implantes metálicos, por exemplo, podem apresentar esse comportamento por causa da corrosão causada pelo meio biológico (Yaszemski, et al., 2004).

Implantes bioinertes (ou biotoleráveis) são aqueles que não causam reações tóxicas, mas também não causam reações positivas sobre o meio vivo ao seu redor. O organismo apresenta uma reação fisiológica de encapsulamento do implante, ocorrendo à formação de uma camada fibrosa entre a superfície do implante e o meio biológico. Esse isolamento pode levar a instabilidade e falhas do implante (Zavanelli, et al., 2011). Como exemplos de materiais bioinertes temos as cerâmicas de  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  e  $TiO_2$ .

Por fim, aqueles implantes que interagem de forma positiva no organismo são conhecidos como implantes bioativos. Entre a superfície do implante e o meio biológico não há a ocorrência de camada fibrosa, havendo o contato direto e, por consequência, trocas físicas e químicas entre ambos, estimulando a proliferação e adesão celular (Guastaldi, et al., 2010).

O grau de bioatividade de um implante pode ser analisado pela interação que ocorre entre o implante e o meio biológico na região entre os dois, conhecida como interface. É nessa região que ocorrerá o contato do implante com as células, sangue e tecido vivo, e onde o implante deve apresentar um comportamento bioativo, de preferência. Deste modo um implante não precisa ser necessariamente bioativo em todo o seu volume, apenas em sua superfície. É isto que ocorre com implantes coxofemorais (Figura 13), fabricados de ligas de titânio-alumínio-

vanádio (Ti-6Al-4V), um material bioinertes que, quando recoberto com uma fina camada de hidroxiapatita (uma biocerâmica), apresenta a característica de um implante bioativo na interface entre o implante e o tecido, ligando-se ao osso na vizinhança (Deb, 2008).

### 2.3.3 Biocerâmicas utilizadas como implantes

Assim como a hidroxiapatita –  $\text{Ca}_{10}(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_2$  - existem outros materiais cerâmicos que podem ser utilizados em aplicações biomédicas, principalmente ortopédicas e odontológicas, conhecidos como biocerâmicos. Esses materiais apresentam diferentes comportamentos biológicos dependentes de sua composição, cristalinidade, tamanho de partículas, área de superfície e porosidade (Vallet-Regi, 2001).

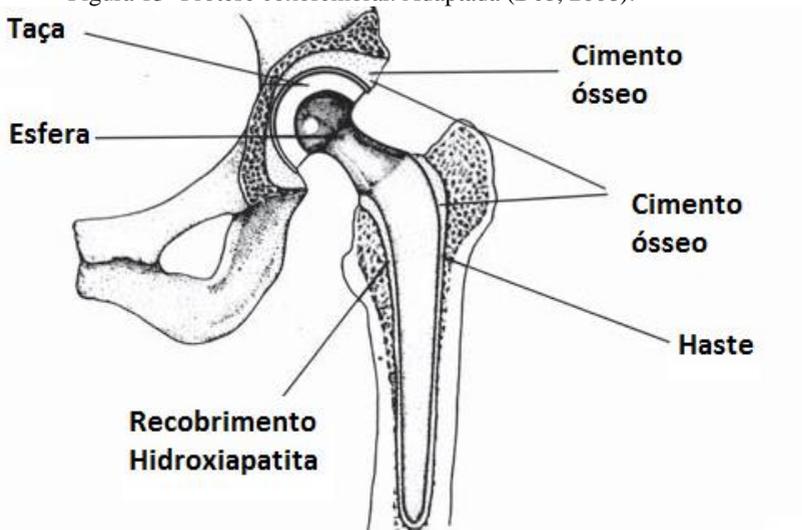
A utilização de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) em aplicações médicas é importante, mesmo essas sendo biocerâmicas com comportamento bioinerte. Alumina é utilizada em implantes coxofemorais, mais especificamente na região acetabular, compondo a esfera e/ou a taça (Figura 13), pois apresentam uma alta resistência ao desgaste, assim como a zircônia (parcialmente estabilizada com ítria –  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), que também pode ser utilizado como material da esfera (Deb, 2008). Biocerâmicas bioativas somam o maior número de implantes para enxertos ósseos utilizados. Os grupos principais de biocerâmicas bioativas são classificados em: biovidros; vitrocerâmicos bioativos; e fosfatos de cálcio (Campana, et al., 2014).

Na década de 1970, Hench desenvolveu um material cerâmico com microestrutura amorfa (vidro) constituído por um sistema contendo  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , através da fusão destes materiais, como o *Bioglass 45S5* (Hench, et al., 2010). Assim definidos como biovidros, esse novo grupo de biocerâmicas apresenta excelentes propriedades de bioatividade, e quando em contato com o meio vivo, forma-se uma camada cristalina de apatita carbonatada (HCA) sobre a superfície, similar àquela encontrada no osso.

O processo de formação da camada de HCA sobre a superfície é resultado de uma sequência de reações químicas que foram descritas por Hench (Hench, et al., 2010) e inicia-se com a formação de um grupo funcional silanol ( $\text{Si}-\text{OH}^+$ ) causada pela hidrólise da sílica. Essa reação ocorre rapidamente após o contato do implante com fluidos do organismo, e é seguida de outras 10 etapas (Figura 14), inicialmente com reações físicas e depois respostas biológicas, ocorrendo à

proliferação de células e a formação de um novo tecido ósseo fortemente ligado ao implante (Dorozhkin, 2010).

Figura 13- Prótese coxofemoral. Adaptada (Deb, 2008).



Além do mais, os biovidros apresentam a capacidade de osteocondução, característica que possibilita a movimentação de células ósseas na superfície do material, possibilitando a deposição destas e a sua proliferação (Fu, et al., 2011). No entanto, esses materiais, por sua natureza, apresentam pobres propriedades mecânicas, como baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura (Tabela 2).

Devido as suas baixas propriedades mecânicas dos biovidros, foi desenvolvido um grupo de materiais vitrocerâmicos bioativos, biomateriais que contem uma matriz amorfa, com regiões onde se promove o crescimento de fases cristalinas. Dentro desta família de biocerâmicas podemos encontrar vitrocerâmicos A-W (apatita-wollastonita), que é o mais utilizado em aplicações biomédicas (Kokubo, 2008).

Essas biocerâmicas apresentam propriedades mecânicas superiores às dos biovidros, onde a sua resistência a flexão pode chegar a 220 MPa. Apresentam também uma tenacidade superior e próxima a aquelas encontradas em ossos corticais (ver Tabela 2, valores máximos).

Figura 14 - Reações físico-químicas e biológicas da formação de HCA sobre a superfície de implantes de biovidro (Hench & Thompson, 2010).

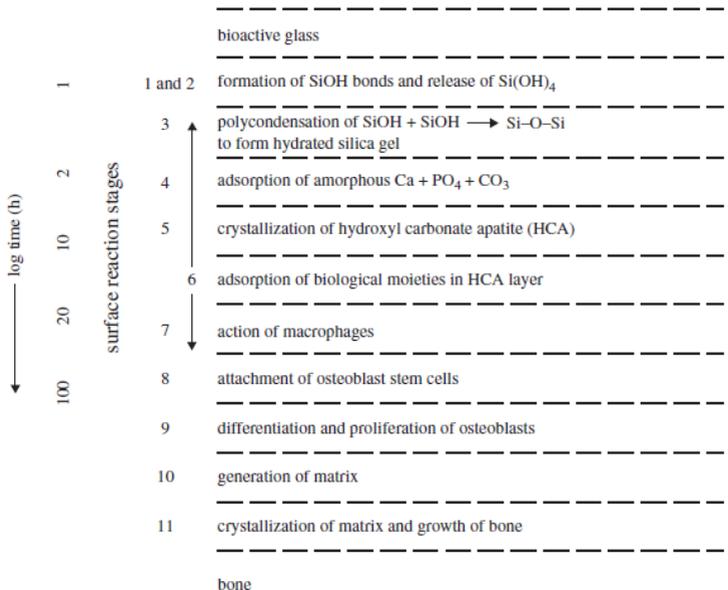


Tabela 2 - Propriedades mecânicas de algumas biocerâmicas. Adaptada (Kokubo, 2008).

Material	Fase (%)	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura (Kic)
Biovidro	100	70	0.8
Vitrocerâmicos A	62 – biovidro 38 - apatita	90	1.2
Vitrocerâmicos A-W	28 – biovidro 38 - apatita 34– wollastonita	220	2.0
Hidroxiapatita	100	115	1.0
Osso humano cortical	100	160	2-6

As biocerâmicas de fosfato de cálcio são materiais constituídos basicamente de cálcio (Ca), fósforo (P) e oxigênio (O). São as biocerâmicas com maior quantidade de aplicações clínicas, principalmente na ortopedia e na odontologia. Isto ocorre devido ao fato de que a fase mineral do osso é constituída por uma hidroxiapatita

carbonatada, logo a utilização de hidroxiapatita sintética é muitas vezes a escolha para tratar defeitos ósseos (Dorozhkin, 2010).

No geral, os fosfatos de cálcio apresentam comportamento bioativo, sem causarem toxicidade ao organismo, promovendo osteocondutividade e bioreabsorção, ou seja, podem ser degradados (e absorvidos) quando em contato com fluidos orgânicos (Guastaldi, et al., 2010). O primeiro registro de utilização do um TCP para aplicações de reparos em cirurgias consta de 1920, em estudos onde foram criados defeitos em coelhos para a colocação dos implantes. Entretanto, somente 50 anos depois é que foi registrada a primeira aplicação médica de fosfatos de cálcio, um cilindro de hidroxiapatita denso implantado para substituir uma raiz de dente (Dorozhkin, 2010). Os fosfatos de cálcio podem ser classificados conforme a sua razão entre cálcio e fosfato (Ca/P), como mostra a Tabela 3.

A hidroxiapatita é, entre os fosfatos tricálcicos, a cerâmica mais utilizada para a fabricação de implantes devido à sua similaridade com a parte mineral do osso. Ela é um biomaterial que apresenta características como biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade, com uma razão Ca/P de 1,67, sendo capaz de formar uma ligação direta com o tecido ósseo (Vallet-Regi, 2001). No entanto, apresenta propriedades mecânicas baixas e pode permanecer no local do implante por um tempo elevado demais, apresentando uma taxa de bioreabsorção inferior a outras biocerâmicas de fosfato de cálcio (Guastaldi, et al., 2010)

Por apresentar uma estrutura cristalina no sistema hexagonal, com diversos grupos espaciais, a hidroxiapatita possui uma importante propriedade que é a facilidade de substituições catiônicas e aniônicas. Essa biocerâmica tem a capacidade de absorver diversos íons e fazer a troca destes com o meio (Guastaldi, et al., 2010), sendo um fator significativo do ponto de vista biológico, já que a hidroxiapatita carbonatada (hidroxiapatita do osso) é a responsável por armazenar diversos componentes importantes para o organismo (Boskey, 2013).

Os fosfatos tricálcicos apresentam uma razão entre cálcio e fosfato definida por  $Ca/P = 1,5$ . Esses fosfatos de cálcio apresentam 4 fases cristalinas possíveis de ocorrer. Em temperaturas abaixo de 1125 °C a fase mais estável é a  $\beta$ -TCP e que apresenta uma estrutura romboédrica, com uma densidade de 3,07 g/cm<sup>3</sup>. Conforme a temperatura aumenta, ocorre a transformação para a estrutura polimórfica  $\alpha$ -TCP, com estrutura monoclinica e densidade de 2,87 g/cm<sup>3</sup>. Essa fase  $\alpha$ -TCP ocorre até temperaturas próximas de 1430 °C, onde ocorre a transformação para uma fase  $\alpha'$ -TCP e, posteriormente

com o aumento da temperatura, uma fase  $\gamma$  obtida com o auxílio de altas pressões (Rodrigues, et al., 2012).

Tabela 3 - Classificação dos diversos fosfatos de cálcio conforme a razão Ca/P. (Guastaldi, et al., 2010).

Fosfato de cálcio	Fórmula	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TeCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,0
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$	1,67
Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato tricálcico – $\alpha, \beta, \gamma$ (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	$\text{CaHPO}_4$	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio di-hidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_2\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Do ponto de vista de resistência mecânica, o tratamento térmico do  $\beta$ -TCP deve ser realizado com muita atenção. Durante o aquecimento pode ocorrer uma mudança de fase  $\beta \rightarrow \alpha$ , levando a um aumento no volume cristalino (mudança romboédrica para monoclínica). Dessa forma, ocorre uma expansão da peça, podendo gerar trincas e defeitos internos. O mesmo problema pode ocorrer durante o resfriamento, caso haja diferenças na retração ao longo do volume. Por esse efeito indesejado, deve-se ter o máximo de cuidado na hora de processar termicamente o  $\beta$ -TCP (Ramalho, 2006).

A adição de alguns elementos pode modificar a temperatura de transição  $\beta \rightarrow \alpha$ , como o magnésio (Mg), que também apresenta um importante papel biológico, aumentando a biocompatibilidade, densidade e resistência mecânica. Os íons  $\text{Mg}^{2+}$  substituem os íons  $\text{Ca}^{2+}$ , formando um mineral definido como whitlockita. A adição de magnésio pode aumentar a estabilidade da fase  $\beta$  até temperaturas próximas de 1500 °C, dependendo da quantidade molar dissolvida na estrutura (Pillai, et al., 2015). A Figura 15 mostra esse efeito do magnésio no diagrama de fase.

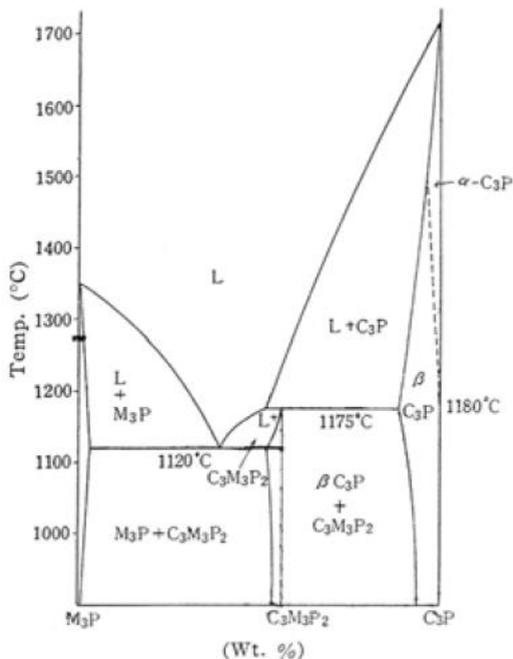
Quanto ao comportamento biológico, tanto o  $\beta$ -TCP quanto o  $\alpha$ -TCP apresentam propriedades de biocompatibilidade, bioatividade, osteocondução e taxas de bioreabsorção mais expressivas, diferente de outras biocerâmicas de fosfato de cálcio, como a hidroxiapatita (Dorozhkin, 2010). Entre o  $\beta$ -TCP e o  $\alpha$ -TCP, a principal diferença a taxa de absorção dentro do organismo, que no caso do  $\alpha$ -TCP é maior (Guastaldi, et al., 2010). Entretanto, ambos apresentam baixas propriedades devido à sua natureza e, mais especificamente no caso do  $\beta$ -TCP, devido à utilização de baixas temperaturas de sinterização, para evitar a mudança de fase (Ramalho, 2006).

Devido a essas condições mecânicas, a utilização de implantes de  $\beta$ -TCP fica restrita a regiões onde não ocorra o carregamento mecânico destas, levando a falhas e eliminação de fragmentos que podem danificar o tecido ao redor. Uma aplicação muito útil para fosfatos tricálcicos, mais voltada para a fase  $\alpha$ , é a mistura com outra biocerâmica de fosfato de cálcio (fosfato de cálcio amorfo – ACP) para a formação de um cimento ósseo através da reação destes em meio úmido. Dessa forma, ocorre a formação de uma hidroxiapatita com deficiência em cálcio ( $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)_5(\text{OH}) - \text{CDHA}$ ), com tempo de pega de 6h e que apresenta resistência mecânica a compressão entre 40 a 60 MPa (Dorozhkin, 2010).

O  $\beta$ -TCP tem a sua utilização mais voltada para o preenchimento de defeitos em regiões sem carregamento para que ocorra a regeneração do tecido ósseo e total reabsorção do implante. O  $\beta$ -TCP, quando no organismo, sofre hidrólise e é absorvido através de atuação celular. A taxa de reabsorção do implante depende de fatores como tamanho das partículas e área de superfície, sendo maior em implantes porosos ou na utilização de pós soltos para preenchimento. Conforme ocorre a degradação, a estabilidade mecânica decai, sendo importante que a taxa de formação de um novo tecido seja suficiente para suprir as necessidades mecânicas da região (Horowitz, et al., 2009).

Implantes porosos também apresentam uma característica importante que é a presença de poros interconectados, com tamanhos específicos. O projeto do tamanho dos poros é importante pois é através da porosidade que ocorrerá a infiltração do sangue, troca de íons, proliferação de células e mecanismos de nutrição (veias e artérias, por exemplo). É necessário que os poros tenham um tamanho suficiente para promover a passagem de células, assim como a circulação dos fluidos sanguíneos. Todavia é importante destacar que poros são vistos como defeitos do ponto de vista mecânico e diminuem a resistência mecânica dos implantes (Horowitz, et al., 2009).

Figura 15 - Diagrama de equilíbrio  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}(\text{PO}_4)_2$ . Adaptada (Ando, 1958).



Outra possibilidade para aplicações em enxertos ósseos é a utilização de misturas entre fosfatos de cálcio mais comuns como a hidroxiapatita e o fosfato tricálcico, conhecidas como fosfato de cálcio bifásico (BCP). É possível ajustar propriedades como a taxa de reabsorção e estabilidade mecânica do implante projetando uma composição que tenha hidroxiapatita e fosfato tricálcico para que seja compatível com as taxas de regeneração do osso do paciente, minimizando assim as chances de falhas (Dorozhkin, 2012).

Mesmo com uma grande variedade de fosfatos de cálcio existentes, nem todos podem ser empregados dentro de um organismo vivo. Composições destas cerâmicas podem apresentar uma elevada solubilidade e, por consequência, grande concentração de íons que podem causar uma acidez na região do implante (Dorozhkin, 2010). Fosfatos de cálcio que apresentam uma relação Ca/P inferior a 1 normalmente apresentam essa característica, não sendo recomendados como enxertos para a regeneração do tecido ósseo (Vallet-Regi, 2001).

De maneira geral, devido as suas características frágeis (natureza cerâmica), a bioaplicação de implantes de fosfato tricálcico é restrita a regiões onde não ocorre um carregamento mecânico elevado, tais como os ossos internos das orelhas, e a aplicações como o preenchimento de pequenos defeitos orais e ortopédicos e o revestimento de implantes dentários e próteses metálicas (Dorozhkin, 2010).

## 2.4 OPORTUNIDADE DE PESQUISA

A literatura mostra que é recorrente o desenvolvimento de diversas estruturas porosas para utilizações como enxertos ósseos, muitas a base de fosfato de cálcio, utilizando 3DP para obter peças com geometrias específicas. Assim como os fosfatos de cálcio, a utilização de  $\text{SiO}_2$  em enxertos produzidos com base nos biovidros mostra-se necessária para a formação de uma camada de apatita carbonatada. A utilização destes dois grupos de materiais ocorre, porém a presença da  $\text{SiO}_2$  normalmente acompanha os outros constituintes dos biovidros.

A partir dos PDCs é possível a presença de  $\text{SiO}_2$  em enxertos de fosfatos de cálcio, através da mistura destes em pó e sequente transformação em material cerâmico através do tratamento térmico. Porém desta maneira o  $\text{SiO}_2$  fica totalmente espalhada pelo volume da peça. Quando se deseja que a presença deste material cerâmico, seja em áreas específicas do volume e em quantidades variáveis, uma metodologia de processo diferente deve ser empregada. É a partir desta necessidade que será estudado neste trabalho o desenvolvimento de uma metodologia de fabricação para obter peças porosas de  $\beta$ -TCP com quantidades variadas de  $\text{SiO}_2$  através da deposição de um polímero pré-cerâmico por jateamento no processo de 3DP.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente estudo aborda a fabricação de produtos cerâmicos utilizando a impressão tridimensional para aplicações biomédicas, particularmente na regeneração do tecido ósseo. Os materiais utilizados e as etapas de fabricação são ilustrados neste capítulo.

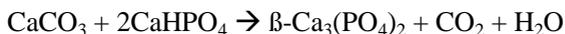
#### 3.1 MATERIAIS

O processo de impressão tridimensional geralmente exige um material sólido na forma de pó e outro na forma líquida, a ser depositado sobre o pó por um cabeçote de impressão, atuando normalmente como ligante do processo. No entanto, este estudo utiliza uma mistura entre dois pós como materiais sólidos e dois líquidos distintos, cada um depositado por cabeçotes de impressão distintos. Cada material utilizado é apresentado a seguir.

##### 3.1.1 Fosfato tricálcico

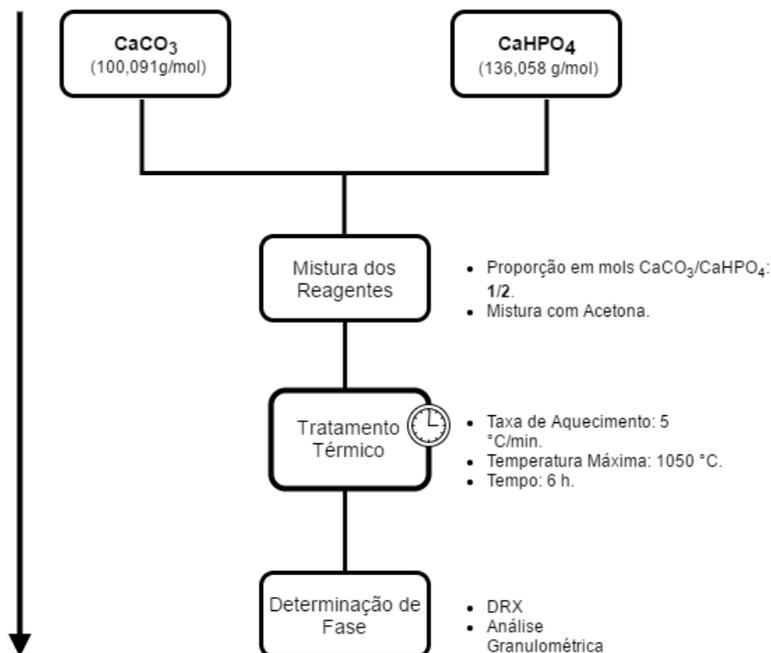
Como matéria-prima majoritária foi utilizada, na forma de pó, uma biocerâmica de fosfato de cálcio, mais especificamente o fosfato tricálcico (TCP). Essa biocerâmica apresenta quatro fases cristalinas distintas, das quais as mais importantes são as fases beta ( $\beta$ ) e alfa ( $\alpha$ ), sendo a fase  $\alpha$  indesejável no desenvolvimento deste estudo.

A síntese do  $\beta$ -TCP foi realizada utilizando o processo de reação no estado sólido utilizando dois reagentes na forma de pós, o hidrogenofosfato de cálcio ( $\text{CaHPO}_4$ , Sigma Aldrich), também conhecido como monetita, e o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , Sigma Aldrich). A mistura destes dois pós é realizada em almofariz, com adição de acetona para facilitar a homogeneização, e deve seguir a reação a seguir:



Em seguida, a mistura é levada ao forno em cadinhos e aquecida até  $1050^\circ\text{C}$ , aplicando-se uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Após 6 h no patamar máximo, a temperatura deve ser reduzida à temperatura ambiente lentamente. Após o término da síntese, amostras do pó foram retiradas para caracterização utilizando análise de difração de raios X (DRX), para a verificação da fase(s) presente(s), e análise de tamanho de partícula (Figura 16).

Figura 16 - Fluxograma da síntese de  $\beta$ -TCP.



### 3.1.2 Polimetilmetacrilato

Além do pó cerâmico, o equipamento de impressão 3D utilizado nesse trabalho foi inicialmente desenvolvido para trabalhar como agente ligante misturado ao pó, sendo depositado pelo cabeçote de impressão um solvente orgânico. Sendo assim, é utilizado um pó polimérico, sendo empregado um pó de polimetilmetacrilato (PMMA - Voxeljet) que apresenta uma excelente escoabilidade, recomendado para fabricação utilizando o equipamento de 3DP da Voxeljet (Voxeljet, 2016).

### 3.1.3 Solventes orgânicos

Como líquidos depositados pelos cabeçotes foram empregados dois solventes ligeiramente distintos. O primeiro solvente utilizado é denominado comercialmente por Polypor B (Voxeljet, 2016), constituído de uma mistura de 1-hexanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ ) e acetato de hexila ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ) (Zocca, et al., 2013). O Polypor B<sup>®</sup> é o solvente

normalmente utilizado para o processo de impressão tridimensional utilizando pós de PMMA, tendo a função de dissolver esse polímero misturado no pó para que, após a volatilização do solvente, esse promova a aglutinação dos pós.

O segundo solvente utilizado é uma solução contendo o polímero polimetilsilsesquioxano (Zocca, et al., 2013), comercialmente chamado de MK (Silres MK polymer, Wacker Chemie, Burghausen, Alemanha), dissolvido no solvente Polypor B. O MK é um polímero pré-cerâmico que, após um tratamento térmico, converte-se em uma cerâmica de óxido de silício (Sanson, 2014). Posteriormente foi utilizado um reômetro para a análise da viscosidade de diversas soluções contendo MK, mostrando que a quantidade mais recomendada de MK dissolvido em Polypor B para este trabalho deve ser de 30 m%.

## 3.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO

O processo de impressão tridimensional segue os passos gerais de fabricação utilizando a manufatura aditiva. No entanto, esses passos não abrangem todo o processo de fabricação utilizando novos materiais. Sendo assim, as etapas de fabricação dos materiais utilizados na impressão tridimensional, o processo de impressão em si e as caracterizações realizadas nos produtos seguem a ordem definida na Figura 17.

### 3.2.1 Preparação dos pós

Antes da mistura entre os pós ( $\beta$ -TCP e PMMA), foi realizado um processo de peneiramento do pó cerâmico, tendo em vista um melhor intervalo de tamanho de partículas. As peneiras utilizadas em sequência tinham aberturas de 100, 45 e 25  $\mu\text{m}$ , sendo que grande parte das partículas de  $\beta$ -TCP ficaram retidas entre as peneiras de 25 a 45  $\mu\text{m}$ . Já o pó de PMMA foi submetido a uma peneira com abertura de 100  $\mu\text{m}$  para controlar o tamanho máximo que deve apresentar.

Os dois pós foram misturados utilizando um misturador mecânico modelo Turbula T2F (WAB company, Alemanha) visto na Figura 18, na proporção de 80/20 m% ( $\beta$ -TCP/PMMA). O processo de mistura foi mantido por pelo 6 h utilizando uma velocidade de 32 RPM. A quantidade de PMMA utilizada foi definida através de testes de impressão com misturas contendo diversas proporções e também através de testes de escoabilidade, medidos segundo o índice de Hausner (HR), como será verificado mais adiante neste trabalho

Figura 17 - Fluxograma geral empregado na fabricação de peças por impressão tridimensional.

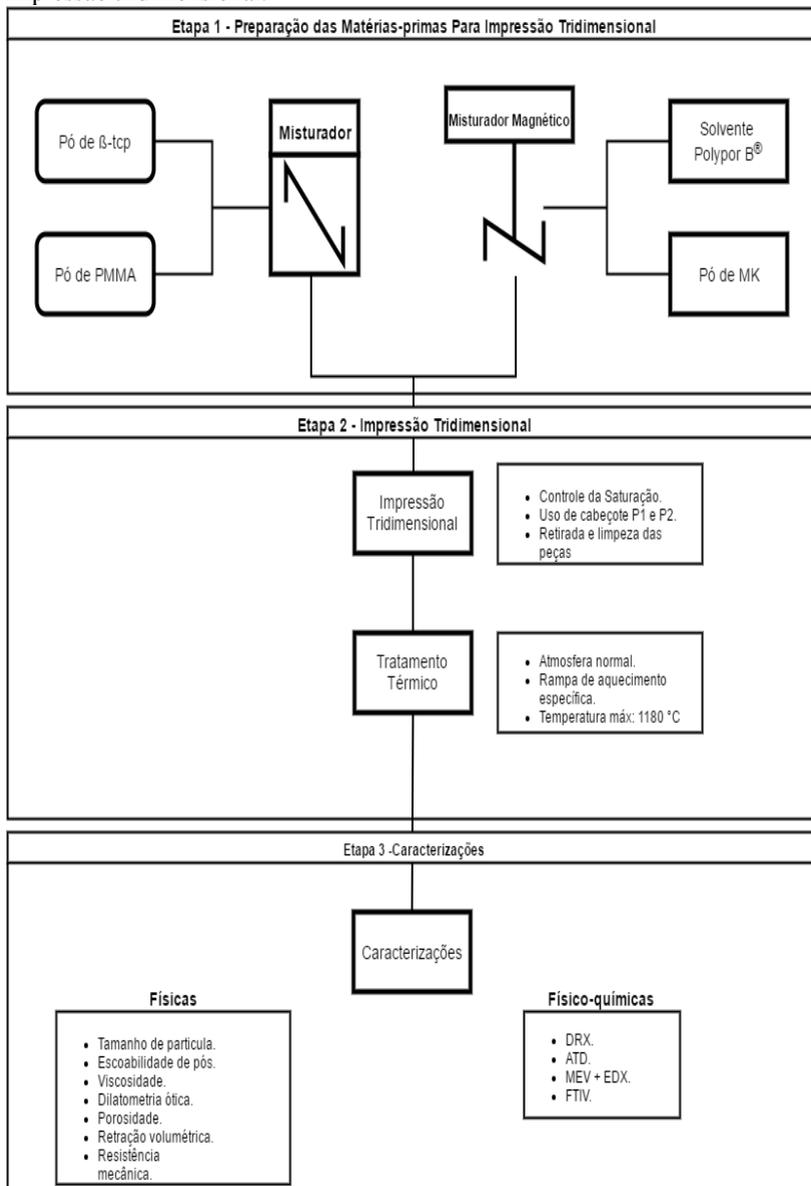


Figura 18 - Misturador Turbula T2F - Laboratório de processamento cerâmico e biomateriais - BAM.



### 3.2.2 Preparação dos solventes

Os líquidos depositados nesse processo de 3DP (Voxeljet, 2016) são solventes orgânicos. Nesse trabalho, foram utilizados dois líquidos distintos, sendo um o solvente comercial (Polypor B) totalmente puro e outro contendo uma mistura entre o solvente e uma quantidade estabelecida de polimetilsilsesquioxano (MK), dissolvido no solvente.

Essa quantidade foi definida através da análise da viscosidade de diversas misturas, sendo elas classificadas pela massa de MK presente. Essas misturas foram produzidas utilizando misturador magnético durante um tempo suficiente para que ocorresse a solubilização e homogeneização, de poucos minutos. Por ser um solvente volátil, as misturas devem permanecer vedadas durante e após esse processo. Uma vez definida a proporção de MK desejada, o processo de preparação e armazenamento é realizado sempre que há a necessidade para o processo de impressão.

### 3.2.3 Processo de impressão tridimensional

Para o processo de impressão tridimensional foi utilizada a impressora 3D Voxeljet Teststand VTS 16 (Voxeljet Technology GmbH, Friedberg, Alemanha), mostrada na Figura 19. Por ser um dispositivo de testes, possui uma vasta possibilidade de modificações, como alteração no tamanho da plataforma, dois reservatórios de pós e suportes para dois cabeçotes de impressão. A adição de novos cabeçotes de impressão pode aumentar a velocidade de processo e a diversidade de ligantes que podem ser impressos, expandindo as possibilidades na fabricação de peças com diferentes materiais e com composições locais distintas ao longo da peça, alterando assim a microestrutura e as propriedades do produto.

Os cabeçotes de impressão utilizados são do modelo SM-128 AA (Fujifilm), Figura 20. Esse cabeçote é piezelétrico e possui 128 jatos para impressão. Ele apresenta características apresentadas pela Tabela 4, onde é possível verificar os limites de processamento como temperatura, viscosidade do líquido e frequência.

Figura 19 - Impressora 3D Voxeljet modelo Teststand VTS 16 - Laboratório de processamento cerâmico e biomateriais – BAM.



Figura 20 - Cabeçote de impressão SM 128 AA da Fujifilm [39]

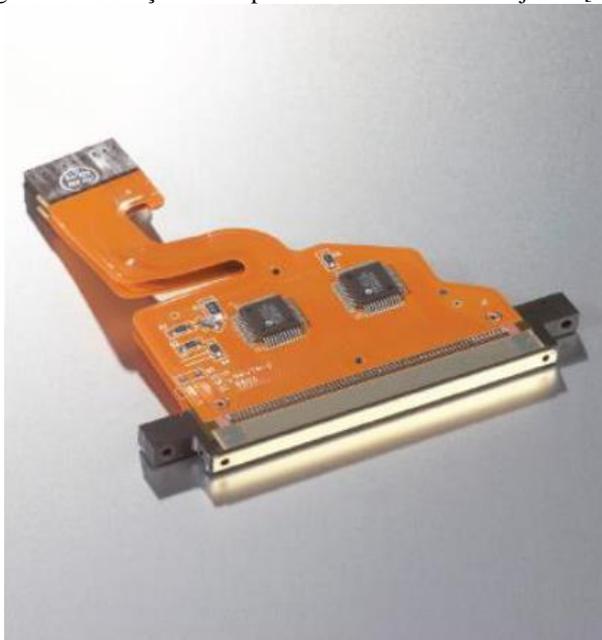
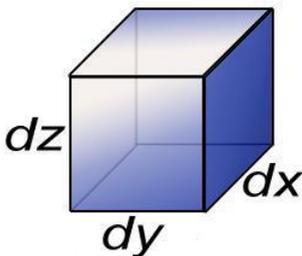


Tabela 4 - Características do cabeçote de impressão SM 128 AA - adaptada (Fujifilmusa)

Características do cabeçote de impressão SM-128 AA	
Nº de jatos	128
Distância entre jatos	508 $\mu\text{m}$
Diâmetro dos jatos	50 $\mu\text{m}$
Temperatura de operação	Até 90 °C
Limites de viscosidade	8 – 20 cP
Frequência de operação máxima	20 kHz

No processo, cada gota que é depositada pelo cabeçote deve preencher um determinado volume de pó, conhecido como *voxel*. O *voxel* (uma representação tridimensional do *pixel*) pode ser demonstrado na figura 21. Um parâmetro muito importante para o processo é a quantidade de líquido depositada pelo cabeçote de impressão em um *voxel* (volume de pó que a cada gota preencherá), sendo definida por saturação do solvente (SS).

Figura 21 - Representação do voxel, unidade mínima de volume estabelecida durante o processo de 3DP.



O cálculo da saturação é dado então pela equação a seguir:

$$SS = \frac{M_{gota}}{dxdydz}$$

onde:

$M_{gota}$ : massa média de cada gota [ng].

dx: medida do voxel no eixo x, ajustável.

dy: medida do voxel no eixo y, fixa e igual a 83  $\mu$ m.

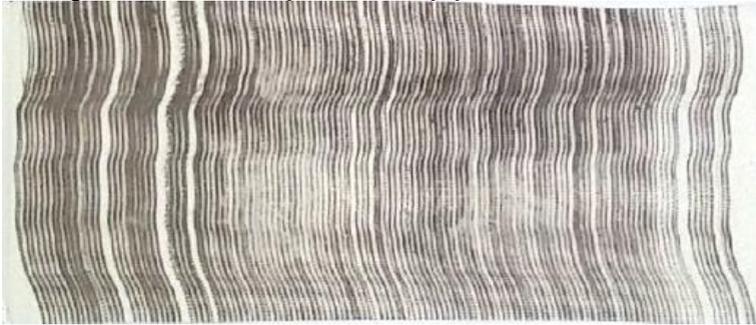
dz: medida do voxel no eixo z, fixa e igual a 150  $\mu$ m (espessura da camada).

Os valores de dy e dz são relacionados a parâmetros de funcionamento do equipamento. O valor de dy deriva-se do ângulo entre o cabeçote em relação ao eixo y, necessário para que não ocorra uma sobreposição dos jatos depositados. Já dz é o valor fixo da espessura da camada.

Previamente ao processo de impressão, é realizado um procedimento para ajustar o valor de dx, visando obter um valor de saturação adequado para promover a aglutinação dos pós, sem excesso. Este procedimento consiste basicamente em realizar processos de impressão com valores de saturação de solvente crescentes para verificar, após retirar a amostra do equipamento, se a quantidade de solvente depositada foi suficiente para promover uma peça estável, sem que ocorram quebras e esfarelamentos (quando há uma baixa saturação) ou um excesso de aglutinação, gerando uma peça maior do que as especificações (quando há uma elevada saturação). Uma vez ajustado esse valor de saturação, que será definido em  $[g/cm^3]$ , o processo de impressão definitivo pode ser iniciado.

Também é realizado um teste visual que, apesar de simples, é muito importante. Esse teste envolve a utilização de um papel que reage com o solvente impresso, e é possível visualizar os jatos impressos, quando é manualmente passado o papel logo abaixo do cabeçote ativado. Também é possível ver se há muitas falhas durante a impressão (através da falta de linhas impressas) e tomar providências para que elas sejam resolvidas, tais como limpeza da superfície e a utilização de uma pressão maior para liberar os jatos obstruídos. As linhas impressas sobre o papel podem ser vistas na Figura 22, onde se pode contar qual a quantidade aproximada de jatos que funcionam, referente a cada linha.

Figura 22 - Teste de impressão sobre papel.



O processo de impressão 3D segue etapas de fabricação tradicionais da manufatura aditiva, ou seja, em sucessivas camadas de material unidas para fabricar a peça final. O ciclo se inicia com a deposição do material para formar a camada. Após ocorre a deposição do líquido sobre determinadas regiões desta camada. Ao final, a plataforma de fabricação deve deslocar-se 150  $\mu\text{m}$  para baixo, o suficiente para que ocorra uma nova deposição de material para formar a próxima camada.

Durante o processo de impressão, ambos os cabeçotes de impressão utilizados trabalham de forma alternada sobre a mesma camada. O cabeçote de impressão localizado no primeiro suporte deposita apenas o solvente orgânico Polypor B. A esse cabeçote daremos a denominação de P1. O segundo cabeçote, posicionado no segundo suporte, tratará de depositar a mistura entre o solvente e o polímero pré-cerâmico. Esse cabeçote será definido como P2 (Tabela 5).

Tabela 5 - Definição dos cabeçotes de impressão.

	Cabeçote P1	Cabeçote P2
Posição	1	2
Líquido de impressão	Solvente	Mistura Solvente + MK

Diferentes grupos de amostras foram fabricados através da alteração e repetição de cada um dos cartuchos, sempre mantendo o valor de saturação do solvente constante. No entanto, para isto é necessário alterar o volume do voxel, pois a quantidade de solvente depositado pelos cabeçotes será diferente.

É importante ressaltar que o cabeçote de impressão P2 depositar, sua gota, a mesma quantidade de polímero pré-cerâmico quando acionado, mas a repetição do processo de deposição do mesmo poderá aumentar a quantidade final de MK depositado na camada (com o aumento das gotas depositadas no mesmo *voxel*). Desta forma, com mais repetições de deposição do cabeçote P2, ocorre um aumento na quantidade de solvente depositado por esse cabeçote, necessitando que o cabeçote P1 deposite uma menor quantidade de solvente por volume (*voxel*). Com estes ajustes no número de repetição do cabeçote P2 e alterando os valores de volume do *voxel* referente ao cabeçote P1, é possível controlar a quantidade de polímero pré-cerâmico e a saturação do solvente em cada camada da peça.

Outra característica deste equipamento de impressão 3D é o funcionamento do software. Para cada camada que será fabricada é necessário ter uma imagem bitmap *[.bmp]* em preto e branco, onde a região com a cor preta será a região onde ocorrerá a deposição do solvente. Um exemplo pode ser visto na Figura 23, onde a região escura da figura (círculo negro) será impressa pelo cabeçote em uma determinada camada, podendo variar conforme o produto que se deseja. Para cada cabeçote, é necessário um arquivo deste, pois o software irá fazer a leitura da imagem para imprimir, e relacionar os *pixels* desta com a área de fabricação e o valor do *voxel* desejado.

É possível utilizando esse mesmo tipo de imagem para fabricar peças com perfil constante no sentido do eixo Z, simplesmente pela repetição da imagem.

No trabalho realizado, foram impressos discos com a seção transversal circular e espessura de 4,5 mm (espessura da camada de 150  $\mu\text{m}$ ) e diâmetro de 15 mm, similar à imagem da esquerda na Figura 23 sem os quatro círculos brancos internos. Os discos impressos apresentam grupos distintos de amostras, onde cada grupo (com 18 discos impressos) contém uma quantidade fixa de MK depositada em

cada camada, decorrente do número de repetições do cabeçote P2 em uma mesma camada, como pode ser visto na Tabela 6.

Figura 23 - Modelo bitmap de arquivo para impressão 3D com impressora.



**Imagem bitmap da camada a ser impressa pelo cabeçote**

Por fim, após o processo de impressão finalizar, as amostras ficam em repouso sobre a plataforma de fabricação por um tempo mínimo de 6 h, para que boa parte do solvente seja eliminada e a peça possa ser manuseada. Retirando as peças da impressora, a próxima etapa é a limpeza com ar comprimido, para a retirada das partículas não ligadas. Com todas as amostras impressas e limpas, o processo de impressão tridimensional é finalizado.

Tabela 6 - Grupos de discos impressos para análise.

Grupos de discos impressos		
Grupo	Repetição P1	Repetição P2
1	1	0
2	1	1
3	1	3
4	1	5
5	1	10

### 3.2.4 Tratamento térmico para conversão e sinterização

O MK é um polímero pré-cerâmico, ou seja, é um polímero que, através do tratamento térmico, pode ser transformado em um material cerâmico contendo predominantemente átomos de silício em sua composição. Por se tratar de uma mistura de material cerâmico ( $\beta$ -TCP) e poliméricos (PDC e PMMA), as peças fabricadas por impressão 3D foram submetidas a um tratamento térmico em forno com atmosfera ambiente para que haja a remoção da parte orgânica, a conversão do PDC e a sinterização das peças.

O processo de tratamento térmico foi realizado em forno câmara da marca Linn, modelo LM412 (Linn High Therm, ESCHENFELDEN,

Alemanha) com temperatura máxima de processamento de 1340 °C. A rampa de aquecimento foi projetada com informações obtidas por DTA e por uma análise dilatometria ótica, que analisa a retração dimensional da peça através de imagens da sombra desta, enquanto ocorre o aquecimento do material.

As informações fornecidas por esses equipamentos conduziram a uma rampa de aquecimento suficiente para que ocorram todas as transformações necessárias nas amostras. Ao final do tratamento térmico as amostras devem conter apenas as partes cerâmicas, tanto do  $\beta$ -TCP quanto da  $\text{SiO}_2$ .

### 3.3 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

As caracterizações realizadas com os materiais podem ser divididas em duas etapas: antes e depois da fabricação das peças. As análises realizadas anteriormente à impressão 3D foram necessárias para a devida preparação dos materiais. Já as análises realizadas após a fabricação das peças são necessárias para caracterizar as propriedades destas. Essa seção abrangerá todas as técnicas de análise utilizadas no estudo, para melhor compreensão.

#### 3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é utilizada para a identificação de materiais cristalinos e semicristalinos que, através da difração que ocorre quando um feixe de raios X incide sobre uma amostra, fornecendo a identificação de arranjos atômicos como os planos cristalográficos.

Essa análise foi realizada utilizando um difratômetro de raios X (modelo PW1710 da Philips, Holanda) que foi utilizado na identificação qualitativa das amostras após a síntese do  $\beta$ -TCP e também utilizada após a conversão térmica das amostras após a impressão. Ambas as análises foram realizadas com  $2\theta$  variando entre 10 a 70 graus.

#### 3.3.2 Análise de tamanho de partícula

O tamanho das partículas, assim como a forma, tem grande influência sobre as propriedades de escoabilidade do pó durante o processo de deposição da camada na impressão tridimensional. Além do que, o tamanho da partícula não deve ser superior à espessura de uma

camada. Por isto é importante ter o conhecimento da distribuição do tamanho das partículas.

A análise do tamanho das partículas foi realizada utilizando o equipamento Mastersizer S (Malvern Instruments Ltd, Malvern, Reino Unido), utilizando uma lente de 300 mm, que possibilita uma medida variável entre 1.2 µm a 600 µm, através de um feixe de laser. As amostras são colocadas em suspensão para que aglomerados de partículas sejam dispersos fornecendo um valor mais realista dos tamanhos das partículas, sendo empregada nos pós de β-TCP após a síntese.

### 3.3.3 Análise da escoabilidade dos pós (HR)

A escoabilidade dos pós sofre influência do tamanho e da forma das partículas. Uma das técnicas que podem ser empregadas na análise qualitativa da escoabilidade é o índice de Hausner (HR), uma relação entre a densidade do pó compactado ( $\rho_{\text{tap}}$ ) e a densidade aparente do pó ( $\rho_{\text{bulk}}$ ), segundo a formula:

$$HR = \frac{\rho_{\text{tap}}}{\rho_{\text{bulk}}}$$

Para tal análise é utilizado o dispositivo *STAV 2003 Tapping* (stampfvolumeter, JEL, Ludwigshafen, Alemanha), onde um frasco contendo um volume inicial de pó não compactado é acoplado ao instrumento e sofre diversos ciclos de batidas até atingir a máxima compactação. Medindo-se o volume final do pó e a sua massa, é possível calcular as respectivas densidades e chegar ao valor do índice de Hausner que, através da comparação com os valores da Tabela 07, fornece uma noção da facilidade (ou não) do pó de escoar quando sujeito a uma força.

Tabela 7 - Classificação da escoabilidade de pós através do índice de Hausner. Adaptada (Carr, 1965).

Índice de Hausner	Escoabilidade
< 1.11	Excelente
1.12 – 1.18	Bom
1.19 – 1.25	Razoável
1.26 – 1.34	Aceitável
1.35 – 1.45	Ruim
1.46 – 1.59	Muito ruim
> 1.60	Péssimo

### 3.3.4 Análise reológica dos solventes

Os cabeçotes de impressão utilizados nesse processo atuam de forma piezométrica, ou seja, através de uma alteração na tensão elétrica, o material no interior da cavidade do cabeçote altera seu volume, em ciclos de contração e expansão, causando uma variação na pressão interna. Sendo assim, esses cabeçotes podem depositar qualquer tipo de líquido, desde que apresente viscosidade aceitável com o processo.

Para tal, as análises da viscosidade do solvente e das misturas a serem impressas foram realizadas utilizando o reômetro *Physica MCR* (Anton Paar, Graz, Áustria). Nos testes, a taxa de cisalhamento foi de  $4 \text{ s}^{-1}$  até atingir o valor de  $1.000 \text{ s}^{-1}$ , retornando então a  $10 \text{ s}^{-1}$  com a mesma taxa, a uma temperatura constante de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3.5 Análise térmica diferencial

A análise térmica diferencial (ATD), um processo que mede a diferença de temperatura de duas substâncias (amostra e referência) em função da temperatura, foi utilizada para investigar o comportamento das amostras de  $\beta$ -TCP e polímeros utilizados. Para tal foi utilizado um equipamento do modelo Netzsch STA 409C (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Alemanha) com taxas de aquecimento e resfriamento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Com base nos resultados foi possível o planejamento da rampa de aquecimento utilizada no tratamento térmico das amostras.

### 3.3.6 Dilatometria ótica

Assim como a ATD, a análise de dilatometria ótica foi utilizada para verificar o comportamento dimensional das amostras durante o tratamento térmico, mais especificamente para identificar uma temperatura ideal para a sinterização. Essa técnica é similar à dilatometria, porém não há contato com a amostra a nenhuma haste. O procedimento é basicamente a análise da sonda projetada da amostra, capturada por uma câmera, durante o aquecimento. O software então calcula a variação geométrica da peça e fornece como resultado um gráfico de variação de área [%] por temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]. O equipamento (Figura 24) utilizado tratou-se de um microscópio Hot-Stage (Hesse Instruments, Osterode am Harz, Alemanha) empregando uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , até uma temperatura máxima  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Figura 24 - Microscópio Hot-Stage. BAM.



### 3.3.7 Medida de porosidade

A porosidade das amostras impressas e sinterizadas foram medidas utilizando o método de Arquimedes, com o auxílio de uma balança de precisão e dos dispositivos designados para os testes, como mostrados na Figura 24. As medidas de porosidade aberta (PA) e fechada (PF) foram realizadas segundo as equações:

$$PA = \frac{V_{pa}}{V}$$

$$PF = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_m}$$

onde:

V<sub>pa</sub> = Volume de poros abertos;

V = Volume das amostras;

ρ<sub>ap</sub> = Densidade aparente;

ρ<sub>m</sub> = Densidade do material.

Por sua vez, para o cálculo de cada elemento das equações anteriores foram utilizadas as seguintes equações:

$$V_{ap} = \frac{(Mm - Ms)}{\rho_{H2O}} \quad V = \frac{(Mm - Mi)}{\rho_{H2O}} \quad \rho_{ap} = \frac{Ms}{V}$$

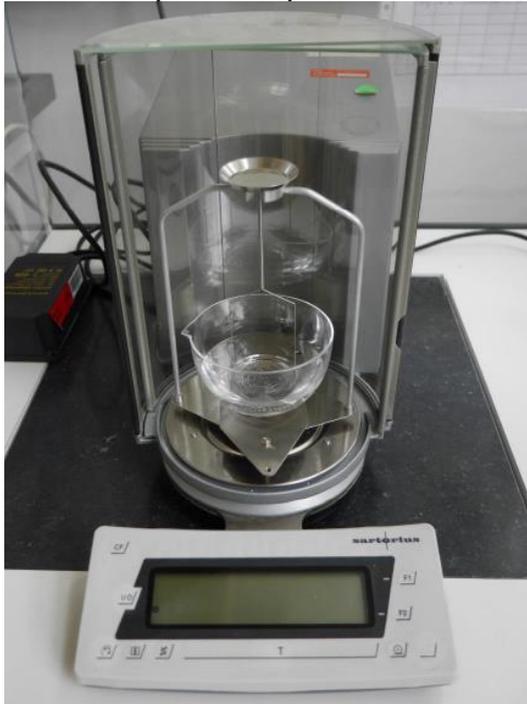
sendo:

Mm = Massa das amostras molhadas;

Ms = Massa das amostras secas;

Mi = Massa das amostras imersas.

Figura 25 - Balança de precisão (Sartorius, Göttingen, Alemanha) com dispositivos para teste de Arquimedes acoplados.



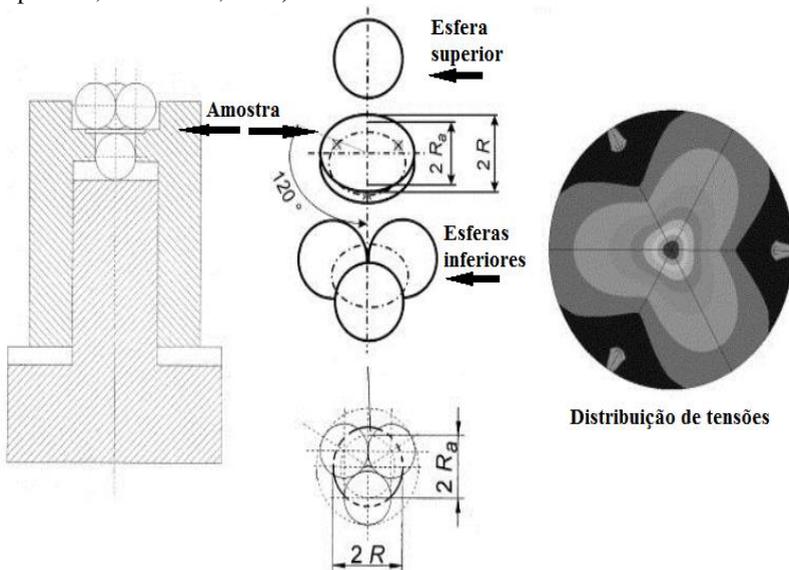
A massa das amostras molhadas foi obtida submetendo as amostras a ciclos de molhamento, onde elas são colocadas em recipientes de vidro com água próxima ao ponto de ebulição durante 1 hora, sendo medidas as suas massas logo após. A massa a seco é obtida após um ciclo de retirada da umidade dentro de uma estufa a 100 °C por 1 hora. Já a massa imersa é obtida utilizando os dispositivos da Figura 25, com a amostra totalmente imersa em água. Por fim, para o valor de densidade da água ( $\rho_{H2O}$ ), foi utilizado 1 g/cm<sup>3</sup>. Todas as medidas foram

repetidas pelo menos três vezes e foram utilizados os valores das médias nos devidos cálculos.

### 3.3.8 Ensaios mecânicos

A resistência mecânica das amostras sinterizadas foi obtida utilizando a técnica e *Ball in Three Balls* (B3B) onde as amostras com formato de discos são submetidas à tensão compressivas. Foi utilizado um número de amostras entre 10 a 12 (variável entre os grupos por causa da fragilidade das amostras), onde os valores geométricos de cada amostra devem ser medidos para o cálculo dos valores de resistência. As amostras utilizadas No centro da superfície inferior da amostra há o apoio de uma esfera e três outras esferas são devidamente posicionadas na superfície superior. O esquema do ensaio pode ser observado na Figura 26. Para a análise foi utilizado uma máquina de ensaio universal modelo Zwick/Roell (Zwick GmbH & Co, Ulm, Alemanha) e o software TestXpert (Zwick GmbH & Co, Ulm, Alemanha), aplicando um deslocamento de 2 mm/s e uma força inicial de 5 N.

Figura 26 - Esquema do ensaio mecânico B3B. Adaptada (Börgera, Supancica, & Danzera, 2003).



### **3.3.9 Análise microscópica**

Foi utilizado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo Supra 40 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Alemanha), para a verificação da superfície das amostras, impressas e sinterizadas, podendo identificar também os elementos químicos presentes através da técnica de espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS) acoplada ao equipamento. As magnitudes de aumento foram definidas conforme a necessidade de cada amostra.

### **3.3.10 Análise de infravermelho**

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIV – Fourier Transform InfraRed spectroscopy) foi empregada para verificar as ligações químicas presentes nas amostras e assim, junto a outras técnicas, identificar os componentes presentes. A análise de infravermelho foi realizada no equipamento FT-IR/NIR (Perkin Elmer, Waltham, Estados Unidos da America) localizado no Laboratório de Engenharia Biomecânica (LEBM) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foi utilizada uma faixa de 1400 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 0.5  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras dos grupos 1,4 e 5.

### **3.3.11 Análises complementares**

Análises complementares foram necessárias ao longo do desenvolvimento do trabalho, importantes para alcançar os objetivos desejados. Ao longo do desenvolvimento do projeto foram realizadas diversas impressões de amostras contendo valores variados de saturação do ligante e quantidades em massa de MK, seguida de alterações para melhorar o processo de 3DP.

Inicialmente os testes de impressão foram utilizados apenas com soluções contendo MK dissolvido, para verificar se a quantidade depositada seria suficiente para promover a resistência das peças impressas. Porém os resultados mostraram-se insuficientes e foi necessária a utilização de dois cabeçotes como descrito neste projeto.

Análises físicas complementares foram realizadas, tais como a análise de densidade do pó de  $\beta$ -TCP, utilizando o picnômetro a gás Pycnomatic ATC (*Thermo Fisher Scientific inc. Waltham, EUA*), utilizando esferas metálicas para preenchimento do volume interno do compartimento de medida da densidade.

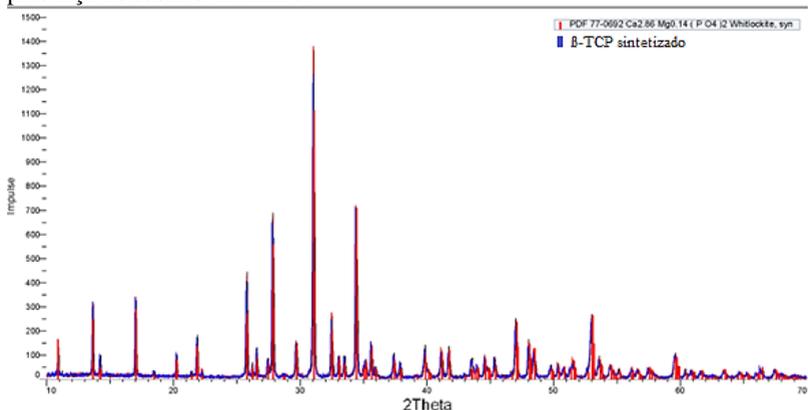
Também foram realizadas análises da quantidade de massa depositada pelo cabeçote com a variação da voltagem aplicada nestes, através de uma balança posicionada logo abaixo do cabeçote e de múltiplas repetições do processo de jateamento. Processo similar foi realizado para comprovação da quantidade de MK presente nas gotas depositadas, onde foi depositado repetidas quantidades de gotas, 30.000 em cada ciclo de jateamento, sobre um prato posicionado em uma balança. Logo após os pratos foram selados com uma camada de filme que impede que grandes impurezas, ou sujeiras, caiam sobre os pratos. Estes foram armazenados em uma capela por 7 dias, sendo medido novamente a sua massa, para ver se a quantidade se aproxima do valor esperado de MK, após evaporação do solvente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SÍNTESE DO $\beta$ -TCP

A síntese do fosfato tricálcico utilizado no processo de impressão tridimensional foi investigada através da técnica de difração de raios X. Os resultados descritos na Figura 27 foram realizados com as amostras após a primeira síntese e comprovaram que o processamento térmico empregado foi suficiente para que ocorresse a formação do fosfato tricálcico (fase mineral Whitlockite, em vermelho), e como a temperatura de síntese foi inferior à temperatura de transição  $\beta \rightarrow \alpha$ , é possível encontrar apenas a fase beta ( $\beta$ -TCP). A partir desta confirmação, houve a produção de uma maior quantidade de  $\beta$ -TCP, coletando amostras para a verificação por DRX.

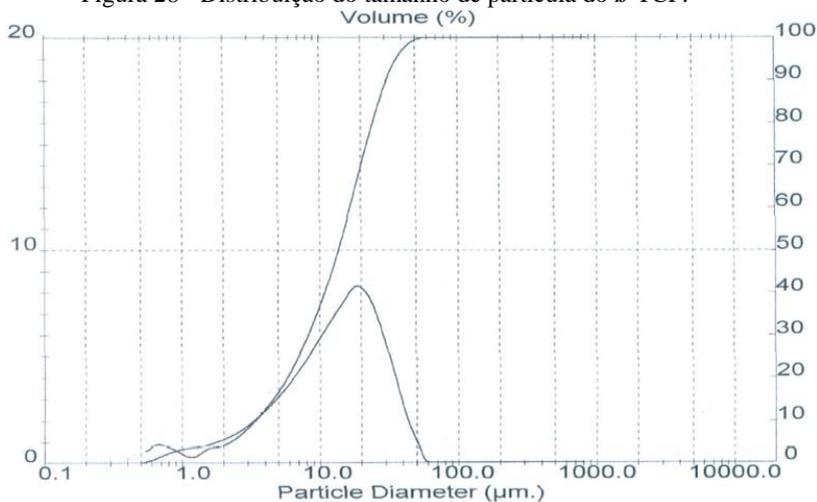
Figura 27 - DRX do pó cerâmico após conversão. Confirmação da presença do fosfato tricálcico.



A caracterização do pó de  $\beta$ -TCP seguiu-se com a realização do teste de tamanho de partículas, com o pó suspenso em água, onde o resultado pode ser visto na Figura 28.

O resultado mostrou que as partículas apresentam um tamanho médio abaixo dos 15  $\mu\text{m}$  ( $D_{50} = 13.71 \mu\text{m}$ ), tendo ainda um valor de 97% das partículas abaixo dos 40  $\mu\text{m}$ . As partículas apresentam esses tamanhos por causa da reação no estado sólido, na qual os reagentes utilizados eram pós finos e a temperatura da reação não possibilitaram um grande crescimento no tamanho das partículas.

Figura 28 - Distribuição do tamanho de partícula do  $\beta$ -TCP.



Quando todo o pó foi submetido a um processo de separação utilizando peneiras, a grande maioria do pó ficou retida entre um intervalo de tamanho de 25 a 45  $\mu\text{m}$ , por causa da aglomeração das pequenas partículas. Dessa forma, foi utilizado para o processo de impressão das peças este intervalo de tamanho de partículas (25 – 45  $\mu\text{m}$ ), separado após o peneiramento.

## 4.2 IMPRESSÃO TRIDIMENSIONAL

Em um processo de 3DP conceitual, é necessário um material na forma de pó e um agente ligante, normalmente líquido. Neste estudo, há pequenas modificações nesse conceito, pois há uma mistura de pós sobre o qual deve ser depositado um solvente orgânico que ativará parte do pó (PMMA) para formar o ligante do processo, ou seja, o ligante não é o líquido depositado, mas sim parte do pó. A seguir, os resultados da etapa referente ao processo de fabricação são discutidos.

### 4.2.1 Mistura dos pós

A mistura de pós envolve o  $\beta$ -TCP e o PMMA. Para este sistema, a melhor opção foi escolhida através dos resultados do índice de Hausner (*Hausner Ratio* - HR) e testes de impressão tridimensional.

As quantidades de PMMA adicionado em diversas misturas foram suficientes para imprimir peças estáveis, apenas ajustando o valor de saturação do solvente, depositado pelo cabeçote, para cada mistura.

Já os testes de escoabilidade apresentaram resultados adequados e possíveis de comparação. A Tabela 8 exhibe os resultados do índice de Hausner para os pós de  $\beta$ -TCP e PMMA separados e misturados.

Tabela 8 - Análise do índice de Hausner da mistura de pós para impressão.

Tipo de pó (m%)	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	HR
100% $\beta$ -TCP	100 – 45	1,23
	45 – 25	1,54
	< 25	1,62
100% PMMA	< 100	1,13
	< 45	1,35
90% $\beta$ -TCP / 10% PMMA	$\beta$ -TCP (45-25) / PMMA (< 100)	1,54
	$\beta$ -TCP (< 25) / PMMA (< 100)	1,66
80% $\beta$ -TCP / 20% PMMA	$\beta$ -TCP (45-25) / PMMA (< 100)	1,46
	$\beta$ -TCP (< 25) / PMMA (< 100)	1,56

Como pode ser observado na Tabela 8, o PMMA puro apresenta uma escoabilidade boa, segundo a classificação da Tabela 7. Esse valor de HR, mesmo para o PMMA com tamanho de partículas menores que 45  $\mu\text{m}$ , é suficiente para que haja uma formação de uma camada homogênea durante o processo de impressão tridimensional.

No entanto, para o pó de  $\beta$ -TCP puro, os valores não são favoráveis. Apenas com tamanhos de partículas maiores é que o pó de  $\beta$ -TCP apresenta um bom HR, mas a utilização deste tamanho de partícula nesse trabalho pode ser descartada, pois não houve uma quantidade suficiente de pó para o processo de impressão, após a separação por peneiramento.

Ao misturar os dois pós, pode-se alterar o valor do HR. Entre as misturas realizadas, a que apresentou menor, e por consequência melhor, valor de HR foi a mistura contendo 20 m% de PMMA com tamanho de partícula do  $\beta$ -TCP entre 25 a 45  $\mu\text{m}$ . Esse valor de 1.46, apesar de ser classificado como “muito ruim” segundo a Tabela 6, possui um comportamento satisfatório para o processo de impressão utilizado neste trabalho.

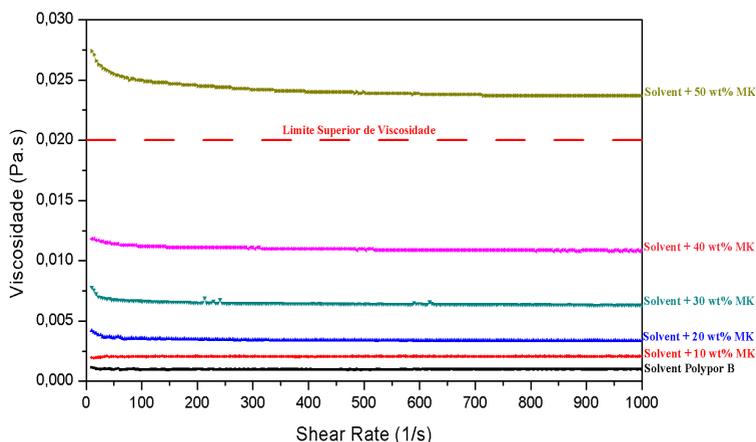
A escoabilidade é também influenciada pela forma das partículas, mas essa não pode ser controlada através da técnica de síntese empregada nesse estudo. A presença do PMMA melhora a escoabilidade

e se faz necessária, pois esse é o ligante no processo. Porém, sendo um ligante de sacrifício, a eliminação do PMMA durante o tratamento térmico provoca uma maior porosidade na peça causando uma perda nas suas propriedades mecânicas.

#### 4.2.2 Preparação do líquido de impressão

A mistura entre o polímero pré-cerâmico MK e o solvente orgânico utilizado para impressão é uma etapa vital do processo, devendo formar uma solução estável e homogênea. Os resultados de viscosidade das diversas misturas preparadas e também do solvente puro podem ser vistos na Figura 29.

Figura 29 - Viscosidade das misturas entre Solvente Polypor B e polímero pré-cerâmico MK.



Pode-se observar que o comportamento das soluções tem caráter newtoniano, pois a viscosidade se manteve constante com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento é conveniente, pois garante que a suspensão não apresentara alterações na viscosidade durante o processamento. Também é possível ver que há um aumento da viscosidade em relação à quantidade de polímero que é dissolvida na solução, como esperado, mas o salto na viscosidade é sutil no início, sendo que mesmo para valores altos de concentração, como 40 m%,

ainda pode-se obter uma solução com viscosidade abaixo do limite de trabalho do cabeçote de impressão.

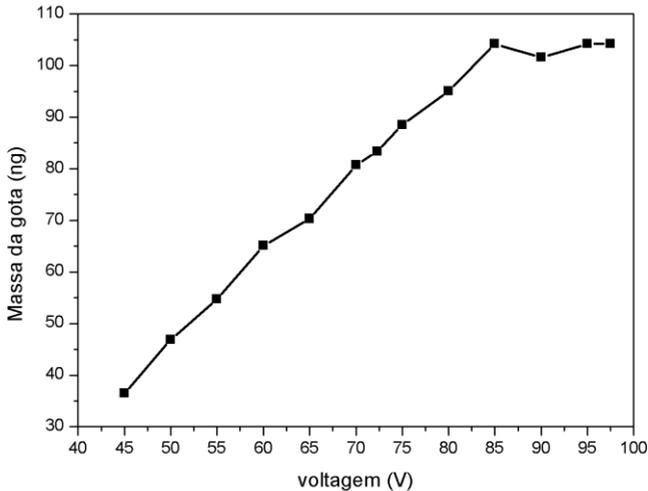
Os resultados reológicos foram positivos, porém quando as soluções foram submetidas à impressão, foi verificada uma imensa dificuldade em imprimir os valores de misturas com 30 e 40 m% de MK. Essas misturas não eram devidamente impressas utilizando as condições normais de trabalho. A viscosidade mais alta, mesmo dentro dos limites, dificultou o processo de impressão.

O caminho tomado foi aumentar a voltagem aplicada no cabeçote de impressão, que inicialmente era de 72,3 V para o solvente orgânico, até que fosse possível imprimir as misturas. O limite de 100 V foi estipulado por questão de segurança do cabeçote. Esse aumento na voltagem causa uma elevação na massa da gota impressa, como pode ser visto no gráfico da Figura 30, onde foi impresso o solvente variando apenas a voltagem aplicada no cabeçote. Esse aumento tende a um limite próximo a 105 ng por gota.

Para as misturas, o aumento na voltagem não altera a viscosidade, mas promove a saída de uma maior quantidade de massa na gota, pois o aumento na voltagem aplicada no cabeçote piezoelétrico causa uma maior variação do volume interno do reservatório. Essa maior quantidade possivelmente promove a formação de uma gota mais estável e que possa alcançar a superfície da camada de material, sem que ocorra a evaporação do solvente. Mesmo com esse aumento, a mistura de 40 m% de MK não apresentou uma boa impressão. Já para a mistura com 30 m% o valor de voltagem de 90 V foi suficiente para uma boa impressão, sendo essa a quantidade definida de MK a ser depositada durante o processo de impressão tridimensional.

A Figura 31 mostra a redução da massa da solução de solvente contendo 30 m% em massa de MK, análise realizada para verificar se a impressão de MK na gota realmente ocorre. O teste foi realizado como os parâmetros de impressão similares aos utilizados durante o processo de impressão. Cinco repetições foram mantidas em uma capela, protegidas para que não ocorresse contaminação. Após sete dias, a massa de cada grupo foi novamente medida (barra vermelha), estimando-se que o solvente tenha evaporado quase totalmente. O resultado (barra azul) mostra que a quantidade de MK na gota se aproxima à quantidade inicial da mistura, de 30 m%.

Figura 30 - Influência da voltagem na massa da gota impressa pelo cabeçote de impressão.



### 4.2.3 Otimização da impressão

No processo de impressão tridimensional empregado, a etapa mais crucial é a definição da quantidade de solvente que deve ser depositada sobre a camada de pó, definida como saturação do solvente (SS). Essa saturação depende do volume do *voxel* e da massa da gota que preenche esse *voxel*, sendo calculada para cada um dos cabeçotes de impressão.

A princípio, esse valor de saturação pode ser alterado para ambos os cabeçotes, porém o cabeçote P2 exibe sempre uma quantidade inferior na massa da gota impressa, como pode ser visto nas Tabelas 9 e 10 contendo os testes de impressão realizados no início de cada processo. Isto ocorre por causa da viscosidade maior que a mistura entre o solvente e o MK apresenta.

Figura 31 - Massa de MK na gota. Tempo de secagem de 7 dias.

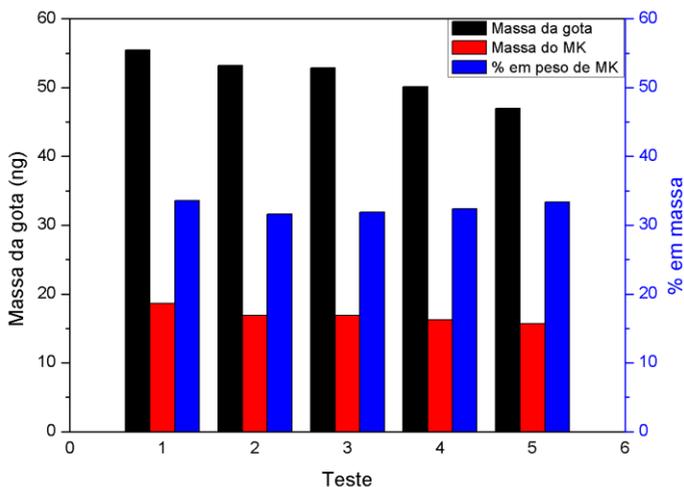


Tabela 9 - Massa das gotas depositadas pelo cabeçote P1.

Grupo de impressão	Cabeçote P1		
	Massa medida (g)	Nº Jatos	Massa da gota (ng)
1	0,28	112	83,33
2	0,41	115	118,84
3	0,38	110	115,15
4	0,41	118	115,84
5	0,39	112	116,07

Tabela 10 - Massa das gotas depositadas pelo cabeçote P2.

Grupo de impressão	Cabeçote P2		
	Massa medida (g)	Nº Jatos	Massa da gota (ng)
1	-	-	-
2	0,17	115	49,28
3	0,12	108	37,04
4	0,19	110	57,58
5	0,19	110	57,58

A consequência direta é que a saturação do solvente da gota impressa pelo cabeçote P2 será sempre menor que a saturação da gota do cabeçote P1, para um mesmo *voxel*. Além do mais, a quantidade, em massa, de solvente presente na gota do cabeçote P2 é cerca de 70 % da

massa total, reduzindo mais ainda a saturação deste. Sendo assim, um dos primeiros passos foi definir um valor fixo de saturação do solvente depositado pelo cabeçote P2, estimada em  $0,021 \text{ g/cm}^3$  (70% da massa da gota), para um controle da quantidade de solvente e de MK depositado por esse cabeçote. Nestas condições, a saturação total do cabeçote P2 será de  $0,03 \text{ g/cm}^3$ .

Esse valor de saturação do cabeçote P2 também foi definido tendo como base a quantidade mínima que se espera de MK e, após conversão, de  $\text{SiO}_2$  no material. Sendo cerca de 30 % da massa da gota, a presença do polímero pré-cerâmico MK será de  $0,009 \text{ g/cm}^3$  nessas condições. A posterior transformação tem um rendimento de 84 % (Zocca, et al., 2013), resultando em uma quantidade de  $\text{SiO}_2$  mínima presente no material após a impressão de  $0,0075 \text{ g/cm}^3$ .

Apesar de ser um valor quase insignificante, essa quantidade deve ser comparada com a quantidade de  $\beta$ -TCP das peças impressas. Segundo análise de picnometria, a densidade do pó de  $\beta$ -TCP utilizada na impressão foi de  $3,0095 \text{ g/cm}^3$ . Sendo assim, a quantidade mínima de  $\text{SiO}_2$  presente na peça final é de cerca de 0,25% em massa. Esse valor pode ser multiplicado com a repetição da impressão realizada pelo cabeçote P2. Dessa forma, é possível produzir peças impressas com quantidades variadas de  $\text{SiO}_2$  em todo o volume ou mesmo criar camadas com diferentes concentrações de sílica.

O valor da saturação total do solvente foi então definido em testes com a mistura de pó escolhida, chegando a um valor ideal de  $0,25 \text{ g/cm}^3$ , com as peças apresentando uma excelente estabilidade a verde. Valores maiores acabam gerando peças com dimensões maiores por causa do espalhamento do solvente sobre as camadas de pó, além do maior tempo para que haja a evaporação do solvente e a remoção das peças após o término do processo.

Para o controle da saturação foi desenvolvida uma planilha com os cálculos das dimensões dos *voxels* necessárias para obter a saturação total, lembrando sempre que: (1) a massa da gota deve ser medida antes de iniciar o processo de impressão, e (2) é possível alterar apenas o  $dx$  do *voxel*, sendo os valores de  $dy$  e  $dz$  constantes. Os valores utilizados para as impressões podem ser vistos na Tabela 11, onde cada grupo impresso terá valores diferentes de MK após o processo, segundo o número de repetições do cabeçote P2.

Tabela 11 - Relação das saturações de solvete dos cabeçotes de impressão quanto à quantidade de repetições do cabeçote P2.

Grupo de impressão	Repetição P2	Saturação P2 (g/cm <sup>3</sup> )	ddx P2 (μm)	Saturação P1 (g/cm <sup>3</sup> )	dx P1 (μm)
1	0	N.A.	N.A.	0,25	26,77
2	1	0,021	131,98	0,229	41,68
3	3	0,021	99,2	0,187	49,45
4	5	0,021	154,19	0,145	64,15
5	10	0,021	154,19	0,040	233,07

#### 4.2.4 Processamento térmico

Previamente ao tratamento térmico, que consiste na conversão e sinterização das amostras impressas, foram realizadas as devidas análises térmicas para a verificação das temperaturas ideais para as amostras produzidas.

Amostras de β-TCP, β-TCP com PMMA, β-TCP com MK e β-TCP com SiO<sub>2</sub> foram analisadas através de análise térmica diferencial (ATD) com o intuito de verificar as temperaturas onde ocorrem transformações físicas e químicas dos materiais.

Primeiramente, com o β-TCP puro (Figura 32) pode-se notar que a temperatura de transição da fase β para a fase α ocorre a temperaturas acima de 1200 °C, mais especificamente a 1220 °C. Essa temperatura é superior à temperatura teórica de transição que é próxima de 1180 °C, alteração causada pela presença de magnésio (Mg<sup>2+</sup>) nos reagentes comerciais utilizados que causa uma elevação nessa temperatura de mudança de fase (Pillai, et al., 2015).

Já a análise de DTA da amostra contendo β-TCP e PMMA (Figura 33) mostrou que a temperaturas de 300 a 350 °C ocorre um pequeno pico endotérmico correspondente à degradação da parte polimérica, sem qualquer outra alteração no material após esse processo (Lucas, et al., 1993).

Na Figura 34, foi analisada uma mistura de β-TCP contendo uma elevada quantidade de MK (30 % em massa), onde é possível ver que o polímero pré-cerâmico apresenta transformações nas temperaturas próximas a 350 °C (endotérmica), onde ocorre o início da perda da parte orgânica deste, e também transformações em temperaturas mais elevadas, próximas a 500 °C (pico exotérmico), onde ocorre o início da transformação de polímero em material cerâmico.

Figura 32 - ATD do pó de  $\beta$ -TCP puro.

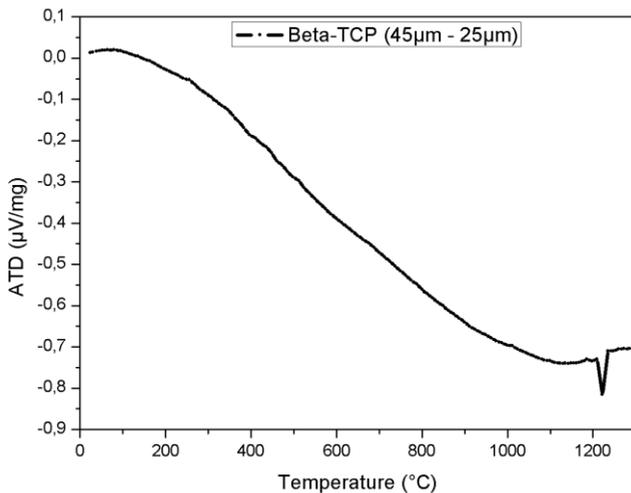


Figura 33 - ATD do pó de  $\beta$ -TCP contendo 20 % em massa de PMMA.

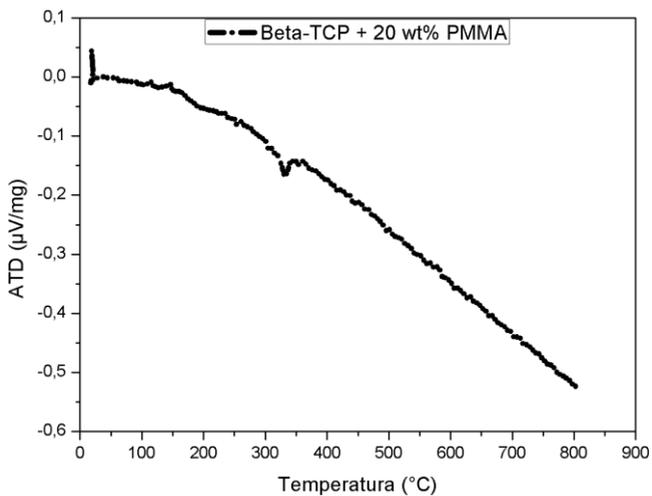
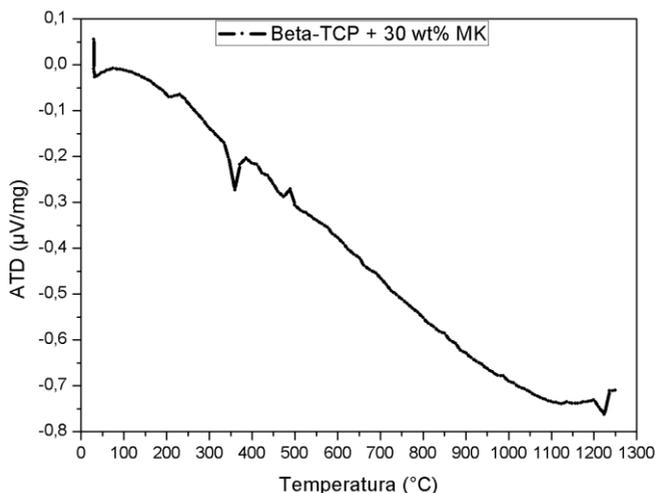


Figura 34 - ATD do MK misturado ao pó de  $\beta$ -TCP.



Por fim, uma composição similar àquela impressa por 10 repetições do cabeçote P2 foi analisada junto ao pó de  $\beta$ -TCP e não foi possível verificar alguma alteração na estrutura da biocerâmica decorrente da presença do MK, como mostra a Figura 35. Dessa forma, pode-se desenvolver uma rota de processamento térmico compatível com todas as transformações que ocorreram com os materiais após a impressão.

Também tendo em vista a otimização do processo de sinterização, foi realizada uma análise de dilatometria ótica, similar à dilatometria. O resultado da Figura 36 foi realizado com um pedaço de uma amostra impressa contendo apenas  $\beta$ -TCP e PMMA, até a temperatura de 1350 °C.

Pode-se perceber que há um relativo aumento da área da amostra conforme ocorre o aquecimento. Esse aumento é dado pela dilatação térmica do material. Por se utilizar de uma pequena parte de uma amostra impressa, o corpo de prova do ensaio apresentou uma instabilidade dimensional que, conforme ocorreu o aquecimento, provocou o comportamento “em escada” mostrado na Figura 36. Esse comportamento é possivelmente um erro na análise, e é diferente de quando a temperatura atinge um valor específico (linha “S”), onde o

processo de sinterização tem início e ocorre a diminuição da área, e por consequência retração volumétrica.

Figura 35 - ATD de uma mistura de  $\beta$ -TCP e MK simulando um material impresso com a quantidade estimada ao repetir 10 vezes o cabeçote P2.

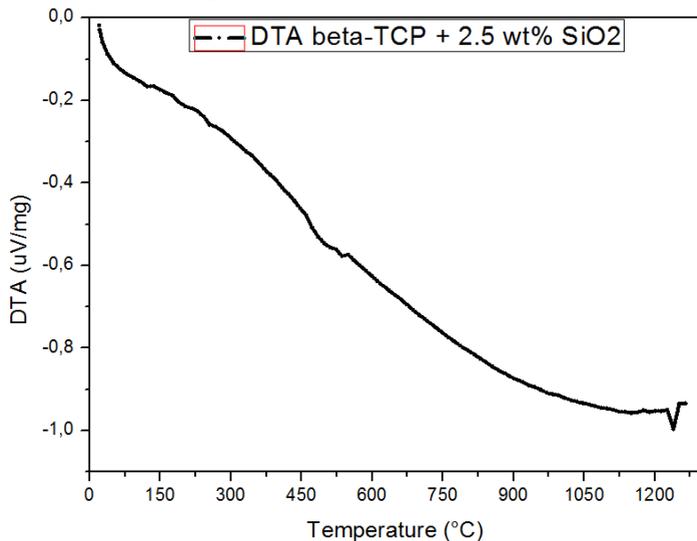
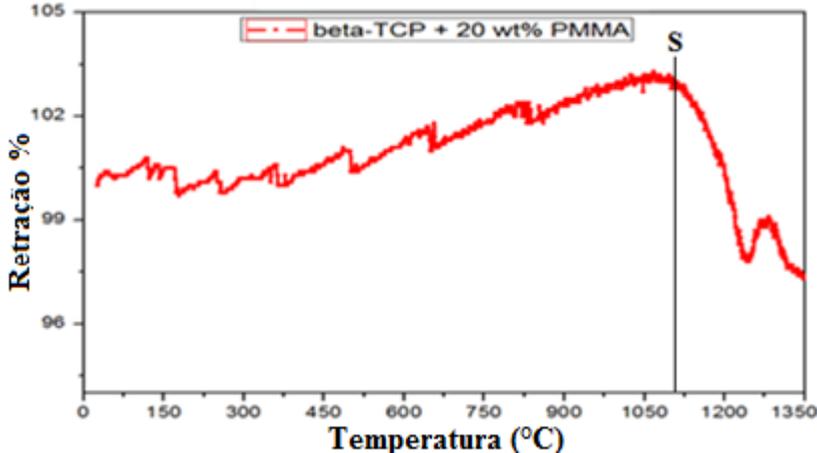


Figura 36 - Dilatometria ótica de uma amostra impressa de  $\beta$ -TCP contendo 20m% de PMMA.

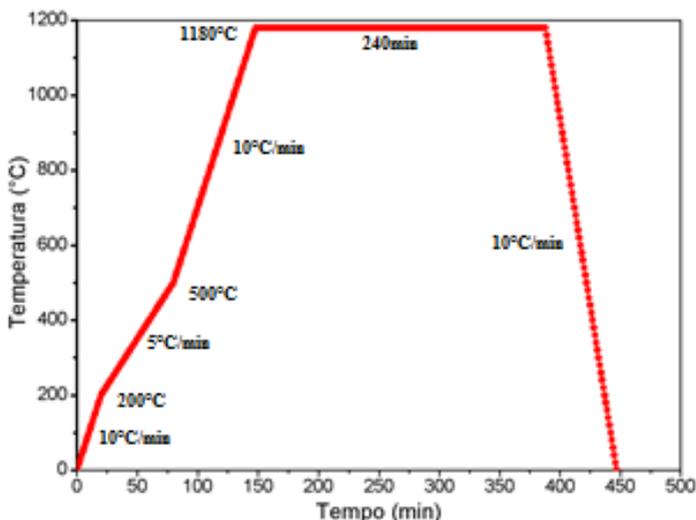


O processo de sinterização tem um início mais acentuado, mas há um ponto onde a taxa de retração será mais elevada, ocorrendo assim uma sinterização mais rápida sem que ocorram processos indesejados no material como crescimento de grão e mudança de fase. Por sinal, é possível observar, através desta análise, que a mudança de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  produz uma variação de tamanho positiva na amostra, causa direta da mudança para a fase romboédrica, que apresenta um tamanho de célula unitária menor que a fase monoclínica formada.

A análise de dilatometria ótica mostrou que a temperatura ideal para a sinterização fica próxima de 1200 °C. É válido lembrar que essa temperatura ideal depende de fatores como tamanho e forma das partículas, tipo de material e mecanismo de sinterização, sendo o caso da sinterização por difusão o mecanismo mais importante nesse nosso material.

Por fim, apesar de a temperatura ideal ser de 1200 °C, foi definida a temperatura de 1180 °C como a temperatura do patamar de sinterização. Essa escolha foi baseada nas análises de ATD e dilatometria ótica, e também foi considerada uma margem de erro, pois pode haver uma oscilação na temperatura durante o aquecimento. Dessa forma, uma possível mudança de fase  $\beta \rightarrow \alpha$  pode ser evitada. A rampa de tratamento térmico utilizada neste trabalho então foi definida e segue o modelo apresentado na Figura 37.

Figura 37 - Rampa de aquecimento empregada nas peças impressas.

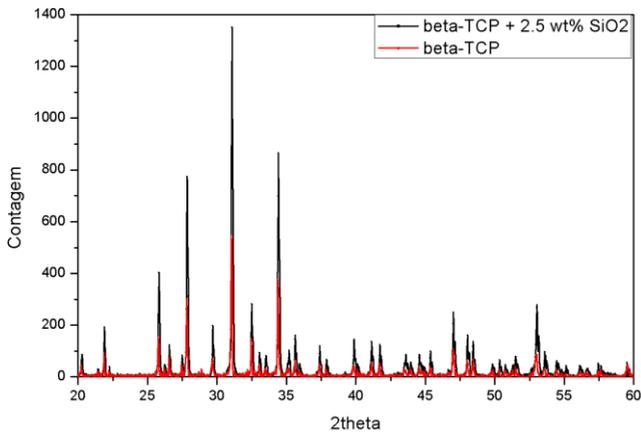


## 4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

### 4.3.1 Determinação de fases cristalinas

As amostras foram analisadas através da difração de raios X para verificação das fases formadas após a conversão e sinterização. Os resultados (Figura 38) foram idênticos aos resultados anteriores do  $\beta$ -TCP, mostrando que não houve reações entre o fosfato de cálcio e o óxido de silício. Isto pode ter ocorrido por causa da pequena quantidade de  $\text{SiO}_2$  que o material contém, sendo no caso máximo 2,5 % em massa. No entanto, esse teste por si só não pode excluir alguma ligação entre essas duas cerâmicas ou seus elementos.

Figura 38 - DRX comparativo entre amostras do grupo 1 e grupo 5.



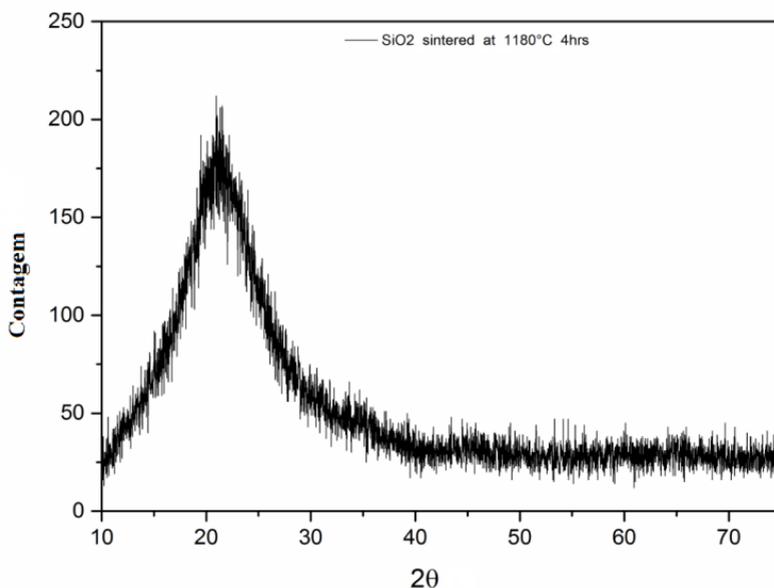
Outro fator que pode ser responsável pela não alteração da difração de raios X é a possibilidade de formação de fase amorfa do  $\text{SiO}_2$  depois da conversão. A Figura 39 mostra uma análise de DRX de uma amostra contendo apenas sílica convertida do MK com a mesma rampa de aquecimento utilizada nas peças impressas e pode-se ver a formação de fase amorfa do material.

### 4.3.2 Análise de infravermelho

A aplicação do infravermelho pode identificar as vibrações nas ligações dos átomos e compostos existentes no material analisado. Essa

técnica foi empregada para verificar quais as ligações ocorrem no material após a síntese e conversão do polímero pré-cerâmico. A Figura 40 mostra a análise de três grupos (1, 4 e 5), analisando se há alguma interação química entre a sílica e o fosfato de cálcio.

Figura 39 - DRX do MK após processamento térmico.



A curva 1 é o resultado do grupo 1, contendo apenas o  $\beta$ -TCP sintetizado. Pode-se observar uma grande banda entre  $900$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondente a sobreposição de picos de  $[\text{PO}_4^{3-}]$  e  $[\text{P-O}]$  que ocorre no  $\beta$ -TCP. Há também alguns picos entre  $500$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  relacionados ao  $[\text{PO}_4^{3-}]$ .

Por sua vez, as curvas 2 e 3 (grupos 4 e 5 respectivamente) apresentam o crescimento de um pico próximo à  $450\text{ cm}^{-1}$ , sem a alteração dos picos correspondentes ao  $\beta$ -TCP. Também começam a surgir, com o aumento de  $\text{SiO}_2$ , duas regiões referentes à ligação Si-O, uma um pouco acima de  $800\text{ cm}^{-1}$ , e outra próxima a  $1240\text{ cm}^{-1}$ . A ausência de um pico próximo a  $740\text{ cm}^{-1}$  é prova de que não houve reação entre o silício e o carbono durante a conversão do PDC.

Esses resultados comprovam que não houve ligações químicas entre os elementos derivados do PDC e a biocerâmica utilizada, mantendo a integridade do  $\beta$ -TCP e da sílica. O software do

equipamento utilizado identifica picos automaticamente e o resultado pode ser visto na Tabela 12. Esses picos identificados podem ser agrupados em valores próximos para a comparação com os picos esperados de  $\beta$ -TCP e  $\text{SiO}_2$ .

Figura 40 - Infravermelho das amostras contendo dos grupos 1, 4 e 5.

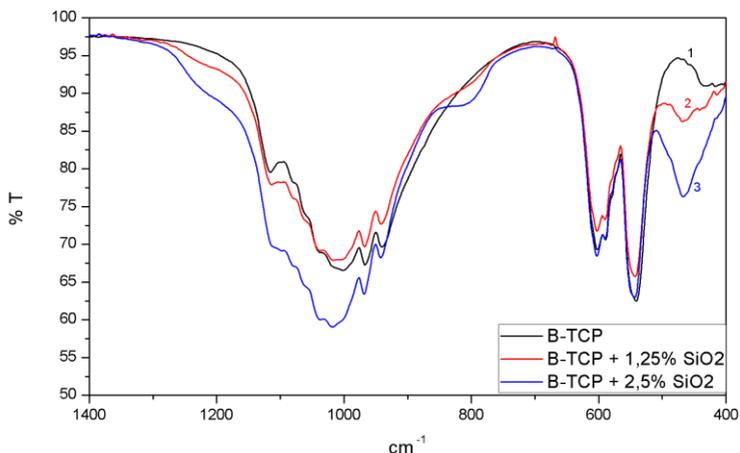


Tabela 12 - Picos identificados pelo software de infravermelho.

Grupo 1	Grupo 4	Grupo 5	$\beta$ -TCP (Caliman, 2011)	$\text{SiO}_2$ (Kopani, et al., 2013)
1115,59	1113,90	1017,96	1115 [P-O]	1240 [Si-O]
1001,13	1015,85	968,42	1096 [P-O]	1107 [Si-O]
966,85	967,72	942,39	1094-1089 [PO43-]	970 [Si-OH]
940,23	941,42	603,18	1038-1032 [PO43-]	814 [Si-O]
602,47	602,87	590,06	1007 [P-O]	740 [Si-C]
589,25	589,90	543,23	962 [PO43-]	720 [Si-O-Si]
541,03	542,77	467,09	944 [P-O]	440 [O-Si-O]
	468,52		603-601 [PO43-]	
	441,06		567-565 [PO43-]	
			474-472 [PO43-]	

### 4.3.3 Análise microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, foi utilizada para a verificação da morfologia das peças impressas, após o tratamento térmico. A análise de amostras foi determinante na identificação do  $\text{SiO}_2$  presente após a impressão, pois é nítida a presença de outro material sobre as partículas da biocerâmica quando se analisam as imagens, como mostram as Figuras 41, 42 e 43.

Figura 41 - MEV da amostra contendo apenas  $\beta$ -TCP após processamento térmico. Esquerda: aumento de 1000 $\times$ ; direita: aumento de 4000 $\times$ .

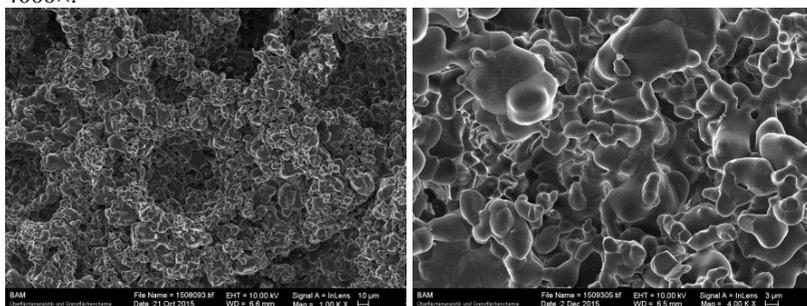


Figura 42 - MEV da amostra do grupo 2(esquerda) e do grupo 3 (direita), ambas após o processamento térmico e com aumento de 30000 $\times$ .

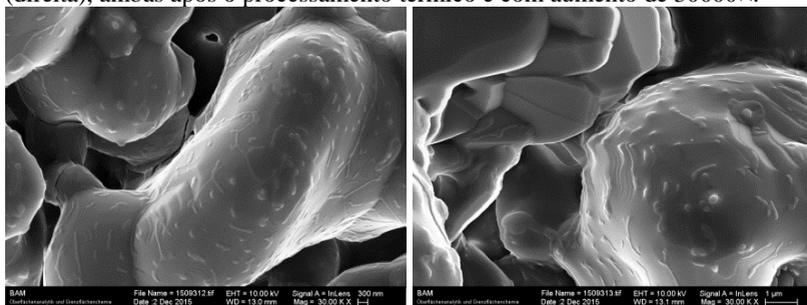
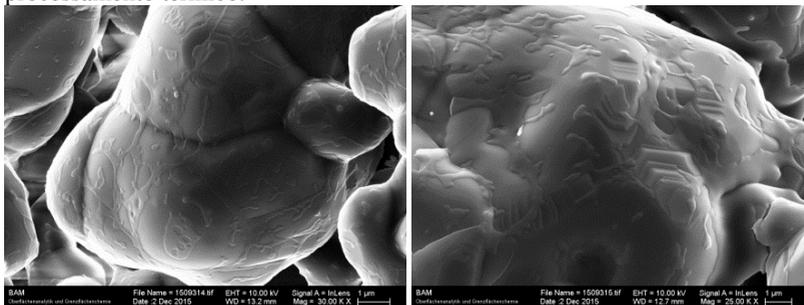


Figura 43 - MEV da amostra do grupo 4 (esquerda) com aumento de 30000×, e do grupo 5 (direita) aumento de 25000×. Ambas após o processamento térmico.



A Figura 41 (esquerda) mostra uma superfície das peças impressas e processadas termicamente, com menor aumento. Nela é possível ver grandes regiões de vazios, com formato semiesférico, onde possivelmente havia partículas de PMMA. Essa grande porosidade, com cerca de 40 µm, tem grande influência sobre a resistência mecânica das peças, assim como a porosidade derivada do processo de impressão 3D.

As Figuras 41 (direita), 42 e 43 mostram a superfície das amostras de cada grupo impresso. Nelas é possível ver que há a formação de uma segunda fase sobre a superfície das partículas. Essa fase aumenta com o aumento de MK depositado sobre as amostras, chegando a formar uma camada sobre algumas regiões da superfície da amostra do grupo 5.

Para uma análise mais profunda, foi utilizada a técnica de EDS, na qual ocorre a verificação elementar dos materiais presentes. Com o auxílio desta técnica foi possível comprovar a presença de silício sobre determinadas regiões, validando o processo de deposição de MK através do cabeçote P2. As Figuras 44 e 45 exibem esses resultados.

Na Figura 44 foi realizada a identificação de dois diferentes pontos. O Ponto “pt1” (sobre uma das regiões diferentes da partícula) apresenta o espectro vermelho da Figura 45, onde os elementos cálcio, fósforo, oxigênio e silício são encontrados. Já o ponto “pt2” da Figura 44 (quadrado sobre a superfície da partícula, canto superior esquerdo na figura) apresenta o espectro azul da Figura 45, onde não é encontrado o elemento silício. O carbono encontrado em ambos os espectros tem como fonte o recobrimento da superfície durante a preparação para a análise no microscópio.

Figura 44 - Superfície do grupo 3 (direita) após o processamento térmico e com aumento de 30000×. Pontos “pt1” e “pt2” referentes à análise de EDX.

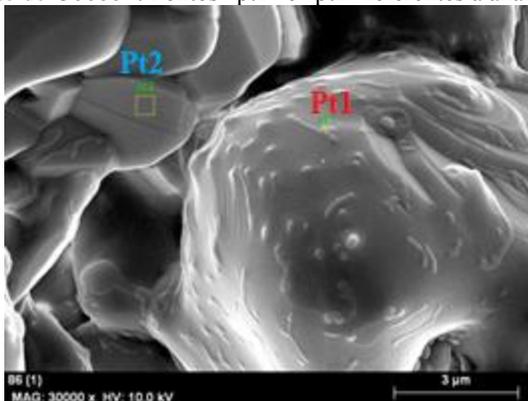
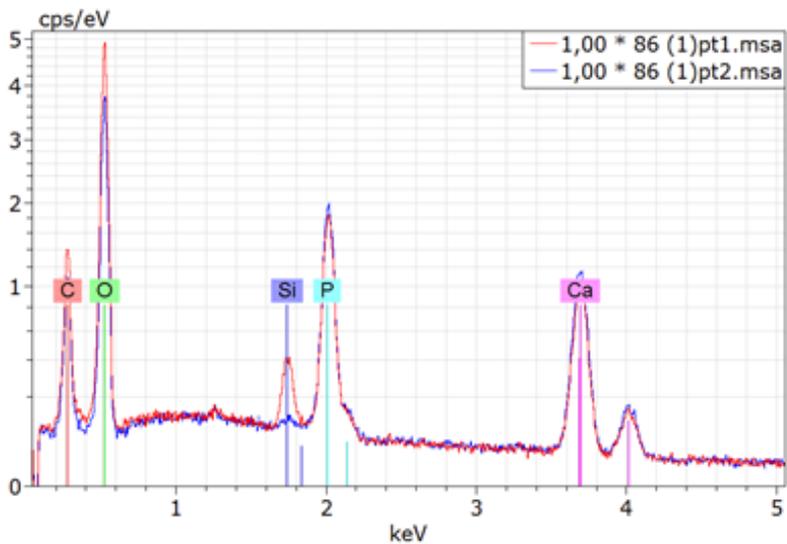


Figura 45 – Composição elemental da superfície da amostra do grupo 3 realizada por EDX.

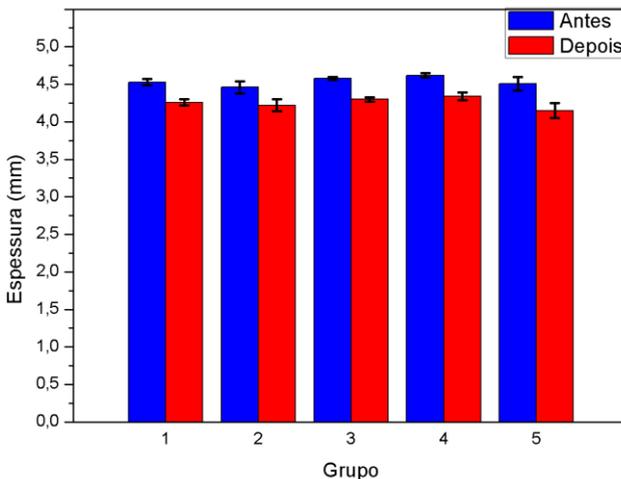


## 4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA

### 4.4.1 Retração volumétrica e porosidade

As peças impressas foram submetidas à análise de variação volumétrica ocasionada pelo tratamento térmico. Essa retração é causada pela perda da parte polimérica e também pelo processo de sinterização. Em cada grupo, a espessura e o diâmetro das amostras em forma de disco foram medidas, resultando em uma média para cada amostra, sendo em seguida calculada a média desse valor obtido. As Figuras 46, 47 e 48 mostram os resultados de retração na espessura, diâmetro e volume respectivamente.

Figura 46 – Variação da espessura média dos grupos causada pelo tratamento térmico.



Já a retração volumétrica pode ser visto na Figura 49, realizada de forma similar à retração da espessura e do diâmetro. Essa retração das peças foi causada principalmente pela sinterização. Na análise de dilatometria ótica foi visto que a elevada taxa de retração ocorre entre temperaturas 1120 °C e 1220 °C levando a uma retração de aproximadamente 5 %, mas essa análise não apresentou um patamar de temperatura como o processamento térmico apresenta. Definido o patamar como 1180 °C, é nessa temperatura que a retração das peças

ocorre com maior intensidade, variando entre 15 e 19 % do volume inicial.

Figura 47 – Variação do diâmetro médio dos grupos causada pelo tratamento térmico.

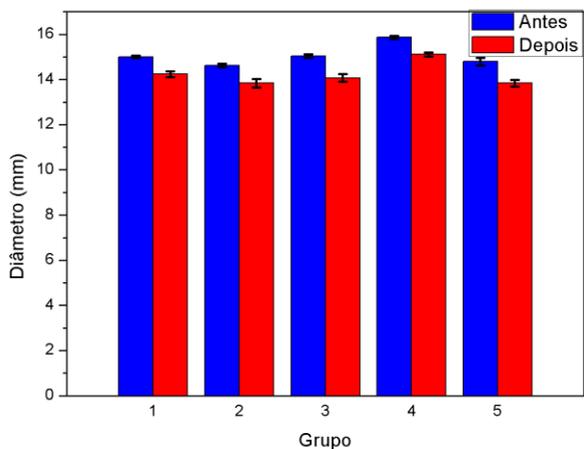


Figura 48 – Variação do volume médio dos grupos causada pelo tratamento térmico.

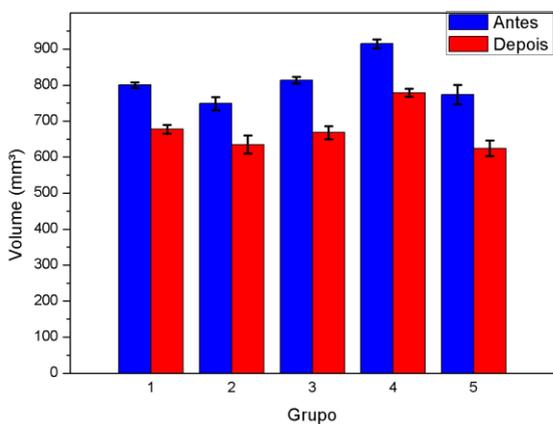
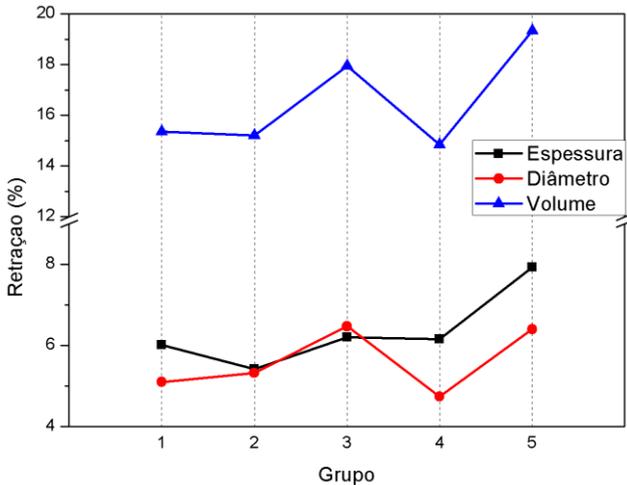


Figura 49 – Retração do volume médio dos grupos causada pelo tratamento térmico.

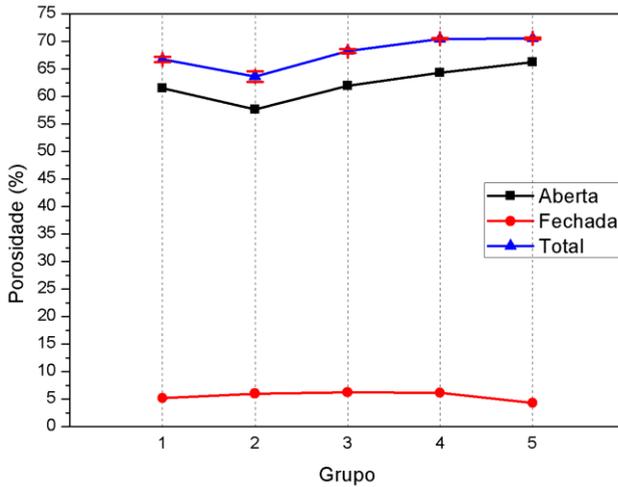


A eliminação da fase polimérica e a retração acabam causando uma porosidade na peça, assim como o próprio processo de impressão 3D. Essa porosidade pode ser calculada através de técnica de Arquimedes.

Os resultados podem ser vistos na Figura 50 que mostra a porosidade aberta, onde há conectividade entre os poros, que se apresenta majoritariamente nas peças impressas após conversão e sinterização. Também se pode verificar a elevada porosidade total das peças, consequência do processo de impressão tridimensional, onde não há uma elevada compactação dos pós, o que limita o processo de sinterização quanto à eliminação da porosidade.

A Figura 50 mostra também que há uma leve tendência ao aumento da porosidade total com o aumento no número de repetições do cabeçote P2, provavelmente advinda da maior quantidade de MK que está presente e que apresenta uma perda de material durante a conversão térmica (16 %  $\pm$ 2).

Figura 50 - Porosidade média dos grupos realizada pelo método de Arquimedes.



#### 4.4.2 Resistência mecânica

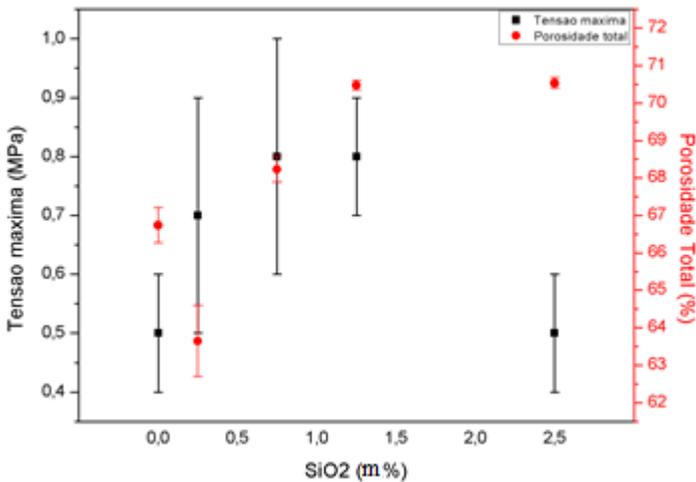
As propriedades mecânicas dos discos impressos e sinterizados foram analisadas através do método “*ball in three balls*” (B3B), onde a distribuição de tensão máxima na amostra é maior e mais homogênea, sendo uma análise com maior confiabilidade para materiais cerâmicos. Os resultados da análise podem ser vistos na Figura 51, que relaciona também a porosidade total das peças.

O resultado mostra o quão baixa é a resistência mecânica das peças produzidas. A tensão máxima não passa de 1 MPa, apresentando ainda um desvio padrão elevado, de 20 a 30%. A porosidade é a maior responsável por essa condição e ocorre por duas principais razões: 1) o processo de 3DP, por utilizar pós sem muita compactação e fabricação por camadas, causa uma elevada porosidade nas peças; e (2) o processo de sinterização não foi suficiente para que ocorresse uma melhora significativa nas propriedades mecânicas das peças, com correspondente diminuição da porosidade.

A quantidade de sílica não parece ter um efeito na resistência das peças. É possível verificar que com o aumento desta quantidade houve um pequeno aumento da resistência média, mas a partir de 1,25 m%, o

efeito da sílica foi negativo, fornecendo valores similares ao grupo que não apresenta este material em sua composição.

Figura 51 - Resistência máxima dos grupos impressos submetidos ao ensaio B3B.



Os valores de resistência mecânica, apesar de baixos, são condizentes aos valores encontrados em outros trabalhos que utilizaram do processo de 3DP similar para a fabricação de peças cerâmicas porosas utilizando também um PDC, onde a resistência mecânica destas estruturas foi de 1MPa ( $\pm 0,3$ ), que apresentaram uma porosidade de 78% ( $\pm 1$ ) (Zocca, et al., 2015).

Por terem a natureza frágil, os materiais cerâmicos não apresentam resistência mecânica elevada. Poros e defeitos internos rapidamente diminuem o valor de resistência, sendo muito importante o controle e a eliminação de tais defeitos. No entanto, do ponto de vista da impressão tridimensional, os poros fazem parte do processo, limitando as propriedades mecânicas das peças. Mesmo ocorrendo variação na porosidade dos grupos, o panorama geral é de uma baixa resistência mecânica, sendo importante um aperfeiçoamento do processo.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como propósito a fabricação de estruturas porosas de uma biocerâmica através de uma impressão tridimensional não convencional, onde o ligante se encontra presente no leito do pó, sendo necessária a deposição de um solvente. Essa característica pode gerar variações de processamento (como o uso de ligantes ativos ou passivos), propriedades e composições nas peças produzidas, levando à possibilidade de se utilizar um polímero pré-cerâmico como um material de segunda fase, sendo depositado sobre as camadas de pó cerâmico.

Como primeira etapa do estudo, a síntese da biocerâmica através de uma reação física entre dois reagentes, reação no estado sólido, mostrou-se viável e produziu um pó aplicável ao processo de impressão tridimensional, sem que houvesse a necessidade de etapas complexas de preparação deste, como moagem ou funcionalização da superfície, apresentando ainda uma composição aceitável para aplicações biomédicas. A mistura entre os pós para a impressão foi realizada de uma forma simples, mas funcional, e resultaram em uma estrutura final porosa, no entanto, com baixa resistência mecânica.

A aplicação de uma solução entre um polímero pré-cerâmico e um solvente orgânico através do cabeçote de impressão era uma ideia potencial, e que baseada em resultados de viscosidade, foi colocada em prática. Inicialmente, não havia como confirmar se realmente ocorria a deposição correta desta mistura, devido à possibilidade de entupimento dos jatos de impressão, porém testes de impressão com controle de massa depositada e, posteriormente, análises microscópicas e de infravermelho confirmaram a impressão da mistura sobre o leito de pó.

Os parâmetros de processamento foram importantes para a criação de peças com características básicas, tais como estabilidade mecânica e controle das dimensões, pois a utilização de dois cabeçotes de impressão com quantidades diferentes de solventes depositados pode causar uma variação na saturação destes, o que de fato ocorre. Através da linha de processo criada, foi possível controlar a quantidade de solvente em toda a peça, sem gerar deformações pelo excesso ou falhas pela falta deste. Por fim, ainda foi possível utilizar essa rota de processamento para criar materiais que possuam um gradiente de composição ao longo do seu volume, tanto em relação entre as camadas (eixo de Z – eixo de fabricação) quanto na própria camada.

A terceira etapa do estudo constou das caracterizações das peças produzidas e complementaram a certeza de que essa rota de processamento é viável. Foram realizadas análises quanto aos materiais

(composição) e quanto às características físicas que derivam do processo de fabricação. A sílica presente nas peças não alterou as características físicas do  $\beta$ -TCP, como mudança de fase ou resistência mecânica. Entretanto, vale lembrar que essa última é fortemente influenciada pela porosidade e pelo processo de sinterização, sendo recomendados estudos para melhorar o processo térmico, como tempos maiores ou mesmo a montagem de um sistema que promova um processo de sinterização mais efetivo, a fim de promover um aumento na resistência mecânica.

Ao se utilizar um ligante no pó, a segunda parte da mistura (no caso  $\beta$ -TCP) pode ser constituída de quaisquer materiais, desde que possibilite a formação de uma camada de pó homogênea. Os resultados de processamento mostraram que é possível a implementação de um PDC na rota de processamento descrita, expondo um novo leque de possibilidades de fabricação e obtenção de propriedades únicas.

## 6 RECOMENDAÇÕES

O processo de impressão tridimensional é uma técnica versátil, assim como outros processos de manufatura aditiva. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia que proporciona novos caminhos para essa técnica, e por consequência, possibilidades de trabalhos diversos. Quanto ao estudo realizado, é possível recomendar os seguintes tópicos para futuros trabalhos:

- Análise e otimização das propriedades mecânicas das peças de  $\beta$ -TCP e sílica descritas nesse trabalho, pois essa foi uma característica que não apresentou um destaque positivo no processamento. Novas temperaturas e/ou tempos de sinterização podem promover o aumento na densificação das partículas, assim como a utilização de elementos que auxiliem na densificação durante a sinterização (sinterização com fase líquida, por exemplo).
- Analisar as propriedades biológicas dos grupos produzidos, através de ensaios de toxicidade, cultura de células e posteriormente biodegradação, a fim de verificar a influência da sílica presente na superfície das amostras.
- Estudos com outros pós para produção de peças com aplicações diversas, com controle da porosidade através da utilização do ligante no leito do pó com tamanhos definidos, que pode ser passivo (no caso atual, o PMMA) ou ativo (polímero pré-cerâmico).
- Novas composições para serem impressas pelo cabeçote, desde que tenham as características físicas suficientes para serem impressas pelo cabeçote piezoelétrico. Essas novas composições de misturas podem gerar diversas aplicações às peças produzidas.

## REFERÊNCIAS

- ASTM F2792** Standard terminology for additive manufacturing technologies [Online]. - 2012. - <http://www.astm.org/Standards/F2792.htm>.
- Ando J.** Phase diagrams of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{CaNaPO}_4$  systems [Journal] // Bull. Chem. Soc.. - 1958. - pp. 201-205.
- Bao X. and Edirisinghe M. J.** Polycyclodisilazane: a new polymer precursor for silicon nitride-based ceramics [Journal] // Journal of Materials Chemistry. - 1999. - pp. 395-401.
- Börgera A., Supancica P. and Danzera R.** The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: Analysis of possible errors in the strength determinations [Journal] // Journal of the European Ceramic Society. - 2003.
- Boskey A. L.** Bone Composition: relationship to bone fragility and antiosteoporotic drug effects [Journal] // International Bone & Mineral Society. - [s.l.] : Nature, 2013. - pp. 1-11.
- Calagnano F. [et al.]** Direct fabrication of joints based on direct metal laser sintering in aluminum and titanium alloys [Journal] // 24th CIRP Design Conference. - [s.l.] : Elsevier, 2014. - Vol. 21. - pp. 129-132.
- Caliman L. B.** Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita Obtida a Partir da Casca de Ovo de Avestruz. - Vitória : Instituto Federal do Espírito Santo, 2011.
- Callister W. D. e Rethwisch D. G.** Ciência e Engenharia de Materiais. Uma Introdução. [Livro]. - [s.l.] : Ed.Guanabara, 2008. - 7°.
- Caminha M. W.** Caracterização físico-química de onze biomateriais de enxertos ósseos utilizados na implantodontia. - Duque de Caxias : Universidade Do Grande Rio, 2012.
- Campana V. [et al.]** Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice [Journal] // Journal of Material Science: Material Medicine. - [s.l.] : Springer, 2014. - Vol. 25. - pp. 2445-2461.
- Canevaloro Jr. Sebastião V.** Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. [Livro]. - São Paulo : Artliber, 2002.
- Carr R. L.** Evaluating flow properties of solids [Journal] // Chemical Engineering. - 1965. - pp. 163-168.
- Colombo P. [et al.]** Polymer-Derived Ceramics: 40 years of Research and Innovation in Advanced Ceramics [Journal] // Journal of the American Ceramic Society. - 2010. - pp. 1805-1837.
- Das S. [et al.]** Producing Metal Part with Selective Laser Sintering/Hot Isostatic Pressing [Journal] // JOM. - 1998. - pp. 17-20.
- Deb S.** Orthopaedic bone cements [Book]. - [s.l.] : CRC Press, 2008.
- Dorozhkin S. V.** Bioceramics of calcium orthophosphates [Journal] // Biomaterials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - pp. 1465-1485.

- Dorozhkin S. V.** Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates [Journal] // *Acta Biomaterialia*. - 2012. - pp. 963-977.
- Einhorn T. A. and Gerstenfeld L.C.** Fracture healing: mechanisms and interventions [Journal] // *Nature Reviews Rheumatology*. - 2015. - pp. 45-54.
- Elsayed H. [et al.]** Development of bioactive silicate-based glass-ceramics from preceramic polymer and fillers [Journal] // *Journal of the European Ceramic Society*. - [s.l.] : Elsevier, 2015. - 35. - pp. 731-739.
- Elsayed H. [et al.]** Hardystonite bioceramics from preceramic polymer [Journal] // *Journal of the European Ceramic Society*. - [s.l.] : Elsevier, 2016. - 36. - pp. 829-835.
- Fu Q. [et al.]** Bioactive glass scaffold for bone tissue engineering: state of the art and future perspectives [Journal] // *Material Science and Engineering C*. - [s.l.] : Elsevier, 2011. - pp. 1245-1256.
- Fujifilmusa** Fujifilmusa [Online]. - 09 05, 2016. - <http://www.dimatix.com>.
- Gibson I., Rosen D. W. and Stucker B.** Additive Manufacturing Technologies. Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing [Book]. - [s.l.] : Springer, 2010.
- Giordano R. A. [et al.]** Mechanical properties of dense polylactic acid structures fabricated by three dimensional printing [Journal] // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. - [s.l.] : Taylor & Francis, 1997. - Vol. 8. - pp. 63-75.
- Greil P.** Polymer Derived Engineering Ceramics [Journal] // *Advanced Engineering Materials*. - 2000. - pp. 339-348.
- Guastaldi A. C. e Aparecida A. H.** Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimento [Periódico] // *Química Nova*. - 2010. - pp. 1352-1358.
- Hench L. L. and Thompson I.** Twenty-first century challenges for biomaterials [Journal] // *Journal of Royal Soc. Interface*. - [s.l.] : Focus, 2010. - pp. 379-391.
- Horowitz R. A. [et al.]**  $\beta$ -Tricalcium Phosphate as Bone Substitute Material: Properties and Clinical Applications [Journal] // *The International Journal of Dental Implants & Biomaterials*. - 2009.
- Koç N., Timuçin M. and Korkusuz F.** Fabrication and characterization of porous tricalcium phosphate ceramics [Journal] // *Ceramic international*. - [s.l.] : Elsevier, 2004. - pp. 205-2011.
- Kokubo T.** Bioceramics and their clinical applications [Book]. - [s.l.] : CRC Press, 2008.
- Kopani M. [et al.]** FT IR spectroscopy of silicon oxide layers prepared with perchloric acid [Journal] // *Applied Surface Science*. - 2013. - pp. 106-109.
- Li Z., Kong K. and Qi W.** Osteoclast and its roles in calcium metabolism and bone development and remodeling [Journal] // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. - [s.l.] : Elsevier, 2006. - pp. 345-350.

- Lucas E. F., Oliveira C. M. F. e Porter R. S.** Estudo da Degradação Térmica de Copolímeros Graftizados de Poli (metacrilato de metila) e Poli (óxido etileno-b-óxido de propileno) [Periódico] // Polímeros: Ciência e Tecnologia. - 1993. - pp. 28-33.
- Melchels F. P. W., Feijen J. and Grijpma D. W.** A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering [Journal] // Biomaterials. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 31. - pp. 6121-6130.
- Mohamed O. A., Massod S. H. and Bhowmik J. L.** Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects [Journal] // Adv. Manuf.. - [s.l.] : Springer, 2015. - Vol. 3. - pp. 42-53.
- Olakanmi E. O., Chchreane R. F. and Dalgarno K. W.** A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties [Journal] // Progress in Material Science. - [s.l.] : Elsevier, 2015. - Vol. 74. - pp. 401-477.
- Oryan A. [et al.]** Bone regenerative medicine: classic options, novel strategies, and future directions [Journal] // Journal of Orthopaedic Surgery and Research. - 2014. - pp. 1-27.
- Pillai R. S. and Sglavo V. M.** Effect of MgO addition on solid state synthesis and thermal behavior of beta-tricalcium phosphate [Journal] // Ceramic International. - [s.l.] : Elsevier, 2015. - pp. 2512-2518.
- Planell J. A. [et al.]** Bone repair biomaterials [Book]. - [s.l.] : CRC Press, 2009.
- Provin C. and Monneret S.** Complex Ceramic-Polymer Composite Microparts Made by Microstereolithography [Journal] // Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. - 2002. - Vol. 25. - pp. 59-63.
- Ramalho E. G.** Obtenção de Cerâmicas à Base de Tricálcio Fosfato Utilizando óxido de Manganês como Aditivo.. - Natal : Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- Rho J., Kuhn-Spearing L. and Zioupos P.** Mechanical properties and the hierarchical structure of bone [Journal] // Medical Engineering & Physics. - [s.l.] : Elsevier, 1998. - Vol. 20. - pp. 92-102.
- Riedel R. [et al.]** Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics: Synthesis Properties and Applications - A Review [Journal] // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 2006. - pp. 425-444.
- Rodrigues P. L. [et al.]** Efeito da adição de alumina nas propriedades físicas e mecânicas do  $\beta$ -fosfato tricálcico [Periódico] // cerâmica. - 2012. - pp. 368-373.
- Sanson O.** Pre-ceramic polymer-derived ceramic scaffolds by 3D-printing. - [s.l.] : Università Degli Studi di Padova, 2014. - Tese.
- Scalera F. [et al.]** Development and characterization of UV curable epoxy/hydroxyapatite suspensions for stereolithography applied to bone tissue engineering [Journal] // Ceramics International. - [s.l.] : Elsevier, 2014. - Vol. 40. - pp. 15455-15462.

- Schiavon M. A. [et al.]** Vidros de Oxicarbeto de Silício Obtidos a partir de Polissiloxanos [Periódico] // Química Nova. - 2015. - pp. 1-8.
- Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S.** Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications [Book]. - [s.l.] : CRC Press, 2016.
- Utela B. [et al.]** A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP) [Journal] // Journal of Manufacturing Processes. - [s.l.] : Elsevier, 2008. - Vol. 10. - pp. 96-104.
- Vallet-Regi M.** Ceramics for medical applications [Journal] // J.Chem.Soc.. - [s.l.] : Dalton Trans., 2001. - pp. 97-108.
- Viguet-Carrin S., Garnero P. and Delmas P. D.** The role of collagen in bone strength [Journal] // Osteoporos Int.. - 2006. - pp. 319-336.
- Volpato N.** Os principais processos de prototipagem rápida [Seção do Livro] // PROTOTIPAGEM RÁPIDA. Tecnologias e aplicações / A. do livro Ahrens C. H. [et al.]. - São Paulo : Blucher, 2007.
- Voxeljet Systems** Material data sheet for voxeljet 3D printers // Voxeljet AG. - Friedberg : [s.n.], 2016.
- Wits W. W., Weitkamp S. J. and Es J. V.** Metal additive manufacturing of a high-pressure micro-pump [Journal] // Forty Sixth CIRP Conference on Manufacturing Systems. - [s.l.] : Elsevier, 2013. - pp. 252-257.
- Yaszemski M. J. [et al.]** Biomaterials in orthopedics [Book]. - [s.l.] : Marcel Dekker, 2004.
- Zavanelli R. A. [et al.]** Fatores locais e sistêmicos relacionados aos pacientes que podem afetar a osseointegração. [Periódico] // Rev. Gaucha Odontol.. - 2011. - pp. 133-146.
- Zein I. [et al.]** Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications [Journal] // Biomaterials. - [s.l.] : Elsevier, 2002. - Vol. 23. - pp. 1169-1185.
- Zhou Z. [et al.]** Printability of calcium phosphate: Calcium sulfate powder for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique [Journal] // Material Science and Engineering C. - [s.l.] : Elsevier, 2014. - 38. - pp. 1-10.
- Zocca A. [et al.]** 3D-printed silicate porous bioceramics using a non-sacrificial preceramic polymer binder [Article] // Biofabrication. - [s.l.] : IOP, 2015. - 7.
- Zocca A. [et al.]** SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer [Journal] // Journal of Materials Research Society. - [s.l.] : Cambridge, 2013. - Vol. 28. - pp. 2243-2252.