

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

CID BATISTA DE CARVALHO NETO

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE TITÂNIO E PEEK PARA PRODUÇÃO DE
PRÓTESES VIA MANUFATURA ADITIVA**

FLORIANÓPOLIS

2022

CID BATISTA DE CARVALHO NETO

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE TITÂNIO E PEEK PARA PRODUÇÃO DE
PRÓTESES VIA MANUFATURA ADITIVA**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing.

FLORIANÓPOLIS

2022

Neto, Cid Batista de Carvalho

Estudo comparativo entre titânio e PEEK para produção de próteses via manufatura aditiva / Cid Batista de Carvalho Neto ; orientador, Márcio Celso Fredel, 2022.

71 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,
Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Manufatura aditiva. 3. PEEK. 4. Titânio. 5. Próteses ortopédicas. I. Celso Fredel, Márcio. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

CID BATISTA DE CARVALHO NETO

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE TITÂNIO E PEEK PARA PRODUÇÃO DE
PRÓTESES VIA MANUFATURA ADITIVA**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 15 de setembro de 2022.

Prof. Celso Peres Fernandes, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr. -Ing
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Cleiton André Comelli, Dr. -Ing
Avaliador
University of Exeter

Prof. Milton Pereira, Dr. -Ing
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao grupo CERMAT pelo acolhimento, acompanhamento e direcionamento dos trabalhos executados. Foi, para mim, um privilégio fazer parte da equipe.

Ao Prof. Dr. -Ing. Marcio Celso Fredel pela oportunidade, orientação, aconselhamento, autonomia e, principalmente, por minha acreditação.

A M.^a Médica Veterinária e esposa Daniela Machado Alexandre de Carvalho pelo apoio, confiança, perseverança e preocupação para com o trabalho.

Ao Professor e amigo Carlos Henrique Ahrens, Dr. -Ing, por me apresentar um caminho profissional e tecnológico incrível.

Ao nobre amigo e fenômeno. M.e Eng. Marcelo Demetrio de Magalhães, por sua ajuda prestada sempre quando precisei.

Ao nobre amigo e gênio Eng. Renan Belli por sua prontidão em ajudar sempre quando precisei.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao curso de Graduação em Engenharia de Materiais, pelo suporte concedido para realização do trabalho.

À minha família pelo apoio e incentivo incondicionais.

À minha linda esposa pela paciência, compreensão, comprometimento, palavras, e, principalmente, por compartilhar minha visão de que amanhã será ainda melhor.

A Deus, pela: benção de me conceder saúde e paz para me manter focado em meus objetivos; pelos obstáculos impostos que me tornaram a pessoa que sou hoje e pela confiança em minha capacidade de superá-los.

Àqueles que acreditaram e àqueles que duvidaram.

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que me apoiaram durante a sinuosidade do trajeto, como também àqueles que o tornaram sinuoso.

O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho. (ABRAHAM LINCOLN).

RESUMO

Com o desenvolvimento da manufatura aditiva aplicado à medicina é possível imprimir peças capazes para não somente auxiliar no preparo cirúrgico, como também atuar diretamente no tratamento da patologia. A utilização de próteses ortopédicas obtidas via manufatura aditiva já é uma realidade na medicina humana e animal. Poucas pesquisas tratam sobre a utilização de próteses, arcabouços, para o tratamento de deslocamento articular. Os arcabouços auxiliam na proliferação celular para recomposição natural da área afetada, além de amparar a área afetada do quadril até que seja possível um recobrimento natural por desenvolvimento celular. A impressão 3D de arcabouços permite a obtenção de um implante personalizado obtido através de exames de imagem, sendo capaz então de oferecer um encaixe do quadril perfeito, aumentando a cobertura femoral para suporte de carga. Pesquisas recentes apresentaram o titânio como material para o desenvolvimento de arcabouços, porém, apresentaram falhas na interface comprometedoras, muito por conta de características do material utilizado, assim como uma possível intoxicação do paciente face sua presença no organismo, segundo a Organização Mundial da Saúde. Esse estudo compara, através de revisão bibliográfica, o uso atual do titânio com a possibilidade de aumentar a eficiência do implante através da utilização de PEEK. O PEEK está presente na medicina atuando em implantes cardiovasculares, vertebrais e maxilares. Implantes à base de PEEK apresentam superfícies bioinertes e com alta capacidade de ligação com tecidos ósseos, principalmente ao se somar com a rugosidade superficial, sendo esta uma geometria complexa possibilitada pelo emprego da manufatura aditiva.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; Titânio; PEEK; Próteses ortopédicas.

ABSTRACT

With the development of additive manufacturing applied to medicine, it is possible to print parts capable of not only assisting in surgical preparation, but also acting directly in the treatment of pathology. The use of orthopedic prostheses obtained via additive manufacturing is already a reality in human and animal medicine. Few studies deal with the use of prostheses, frameworks, for the treatment of joint dislocation. The scaffolds assist in cell proliferation for natural recomposition of the affected area, in addition to supporting the affected area of the hip until a natural covering by cell development is possible. The 3D printing of scaffolds allows obtaining a personalized implant obtained through imaging exams, being able to offer a perfect hip fit, increasing femoral coverage for load support. Recent research has presented titanium as a material for the development of scaffolds, however, they presented compromising interface failures, largely due to the characteristics of the material used, as well as possible intoxication of the patient due to its presence in the body, according to the World Health Organization. This study compares, through a literature review, the current use of titanium with the possibility of increasing implant efficiency through the use of PEEK. PEEK is present in medicine acting in cardiovascular, vertebral and maxillary implants. PEEK-based implants have bioinert surfaces and a high bonding capacity with bone tissues, mainly when added to the surface roughness, which is a complex geometry made possible by the use of additive manufacturing.

Keywords: Additive manufacturing; Titanium; PEEK; Orthopedic prostheses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sequência cronológica do processo de manufatura aditiva.	25
Figura 2: Processo de extrusão de material.	27
Figura 3: Parâmetros de processo: a) orientação de construção; b) tipos de ângulos de varredura; c) parâmetros de trajetória da ferramenta.	29
Figura 4: Composição do mecanismo de controle da movimentação do pó: a) Dosador; b) plataforma de impressão; c) espalhador.	31
Figura 5: Esquema ilustrativo do conceito de funcionamento do processo de fusão por leito de pó.	31
Figura 6: : (a) Sinterização inicial, (b) sinterização intermediária e (c) sinterização final.	32
Figura 7: Ilustração da tabela periódica dos elementos, dando ênfase ao elemento titânio.	34
Figura 8: Amostras de produtos baseados em PEEK em sua coloração padrão.	38
Figura 9: Reação substitucional nucleofílica aromática de sintetização do PEEK.	39
Figura 10: Comparação do comportamento volumétrico, em função do aumento da temperatura, de um polímero amorfo (curva A), semicristalino (curva B) e cristalino (curva C).	42
Figura 11: PEEK - T_g e T_M obtidos experimentalmente via ensaio DSC.	43
Figura 12: Exemplos de próteses obtidas por manufatura aditiva: a) Prótese aplicada na base da cavidade ocular; b) Prótese de maxilar completo.	44
Figura 13: Imagem ilustrativa do mecanismo tecnológico da cementação.	45
Figura 14: Vista em corte ilustrando a estrutura óssea de menor densidade (esponjosa) e a estrutura cortical com maior densidade (compacta).	46
Figura 15: Imagem (A) anatomia de um cão com displasia coxofemoral Imagem (B) anatomia de um cão sem displasia coxofemoral.	50
Figura 16: Comparação entre uma anatomia coxofemoral canina sem uso de próteses (A), anatomia coxofemoral canina modificada para substituição total do quadril (B) e anatomia coxofemoral canina com prótese tipo arcabouço (C). As figuras B e C são consideradas trata.	52

Figura 17: Translucência de radiografias cervicais com uso de prótese de Ti (A) e PEEK (B).....	53
Figura 18: Imagem apresentando uma prótese aplicada na articulação coxofemoral de um cão. A prótese aderida ao osso e em seguida apresentando deslocamento do implante por falha na interface osso-parafuso.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das vantagens e desvantagens da manufatura aditiva com os métodos tradicionais.	23
Tabela 2: Classificação dos processos de manufatura aditiva, conforme ASTM internacional.....	26
Tabela 3: Propriedades mecânicas do PEEK e suas grandezas.	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Comparação do módulo de elasticidade do PEEK (GPa) em relação ao osso esponjoso, osso cortical, titânio e aço inoxidável.	57
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

.STL: Standard Tessellation Language

3D: Tridimensional

ABS: Acrylonitrile Butadiene Styrene

ASTM: American Society for Testing and Materials

CAD: Computer-Aided Design

CAS: Chemical Abstracts Service

CNC: Computer Numerical Control

DSC: Differential Scanning Calorimetry

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

HA: Hidroxiapatita

IARC: International Agency for Research on Cancer

ISO: International Organization for Standardization

MA: Manufatura Aditiva

MEX: Material Extrusion

MIT: Massachusetts Institute of Technology

PBF: Powder bed Fusion

PAEK: Poli(alril-éter-cetona)

PEEK: Poli(éter-éter-cetona)

PEK: Poli(éter-cetona)

PEKK: Poli(éter-cetona-cetona)

PLA: Polylactic Acid

RP: Rapid Prototyping

SLA-1: Protótipo baseado na Estereolitografia

SLM: Selective Laser Melting

SLS: Selective Laser Sintering

SLT: Stereolithography

SNC: Sistema Nervoso Central

TCP: Tricalcium Phosphate

T_g: Temperatura de Transição Vítrea

T_m: Temperatura de fusão

UV: Luz Ultravioleta

WHO: World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

®: Marca Registrada

β: Beta

C₁₉H₁₄O₃: Poly(ether-ether-ketone)

GPa: Giga Pascal

K₂CO₃: Carbonato de potássio

NaOH: Hidróxido de sódio

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 PROBLEMA	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo Geral.....	20
1.2.2 Objetivos Específicos	20
2. DESENVOLVIMENTO	21
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1.1 Manufatura aditiva: Histórico.....	21
2.1.2 Definição geral	22
2.1.3 Projeto assistido por computador - CAD	24
2.1.4 Diversidade tecnológica	25
2.1.4.1 Material Extrusion - MEX	26
2.1.4.2 Fusão/sinterização por leito de pó – PBF	30
2.1.5. Materiais.....	33
2.1.5.1 Titânio (Ti).....	34
2.1.5.2 Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	38
2.1.6. Impacto.....	44
2.1.7 Gradiente funcional	45
2.1.8 Desafios	46
2.1.9 Aplicações da manufatura aditiva na medicina	47
2.1.9.1 Desenvolvimento de Prótese Coxofemoral através da Manufatura Aditiva.....	49
2.1.10 Comparação entre PEEK e Ti no desenvolvimento de próteses	52
2.2 DISCUSSÃO	56
3. CONCLUSÃO	58

1. INTRODUÇÃO

O uso da manufatura aditiva (MA) está traçando um caminho promissor na medicina humana e animal. Primeiramente utilizada para aumentar a compreensão anatômica, a impressão 3D não somente auxilia na elaboração de modelos anatômicos como também já faz parte de tratamentos presentes na medicina, odontologia e veterinária. O desenvolvimento de próteses específicas para cada paciente possibilitou resultados promissores na medicina cirúrgica, colocando a manufatura aditiva como opção para cirurgias antes não possíveis de serem realizadas. O uso de diferentes materiais, entre eles o titânio (Ti) vem sendo empregado para desenvolvimento de próteses. Entre suas vantagens podemos citar o baixo peso específico, alta resistência a corrosão e questionável biocompatibilidade devido a sua possível toxicidade. Com o alto custo e dificuldade operacional dos equipamentos necessários para o desenvolvimento de prótese com titânio, outros materiais estão sendo estudados (WAKABAYASHI, et al., 1997; YAN, et al.; 2018; ZHAO, et al. 2014).

O PEEK poli(éter-éter-cetona) devido a suas propriedades mecânicas e biológicas, vem sendo considerado um material promissor para a impressão 3D de próteses. O PEEK possui excelente biocompatibilidade, osteocondutividade, não inflamatório e não tóxico. Seu baixo coeficiente de atrito também se faz presente, transformando o PEEK em um material relevante para o desenvolvimento de próteses. O alto custo é um ponto negativo para o PEEK, porém apresenta maior facilidade operacional dos equipamentos de impressão (HALEM, et al., 2019; ROCHA, et al., 2016).

Os arcabouços são considerados próteses utilizadas na substituição óssea. Geralmente são peças relativamente pequenas, as quais devem encaixar perfeitamente no local receptor. Os arcabouços devem ser porosos, livres de rachaduras e obtidos a partir de materiais biocompatíveis para permitir o crescimento interno do tecido. Tais componentes, impressos em 3D, são considerados uma nova abordagem altamente promissora para substituição de autoenxertos, reparação e remodelação de tecidos ósseos danificados. A possibilidade de desenvolver arcabouços a partir de PEEK, para tratamento de displasia coxofemoral, se traduz em

uma maior facilidade na realização de cirurgias na área da medicina veterinária e humana. Atualmente é utilizado, prioritariamente, o tratamento de substituição total de quadril, resultando em uma cirurgia de grande porte, requerendo alto grau de instrução e experiência do cirurgião, pois o procedimento é longo e muito invasivo, resultando em um pós-cirúrgico prolongado e mais intenso (CHEN, et al., 2017; MATTHEW, et al., 2003).

O presente instrumento irá realizar uma comparação, através de um levantamento bibliográfico, entre Ti e o PEEK utilizados para o desenvolvimento de próteses através da manufatura aditiva e, por fim, propor o desenvolvimento de um arcabouço impresso por material polimérico (PEEK) para o tratamento de displasia coxofemoral em cães

1.1 PROBLEMA

A utilização da manufatura aditiva já é considerada uma realidade na medicina veterinária atual. Sabe-se que a possibilidade de impressão de próteses, órteses, tecidos, órgãos específicos para cada paciente pode trazer possibilidade a procedimentos anteriormente impossíveis e tratar casos antes sem solução.

A utilização de animais como modelos humanos é algo rotineiro e praticado em muitas pesquisas, como a farmacêutica, cosmética, veterinária, cirúrgica, ortopédica, dentre muitas outras. Os animais têm uma semelhança aceitável com os seres humanos, principalmente em relação a fisiologia e anatomia interna de ossos e órgãos.

O desenvolvimento de próteses, a partir da manufatura aditiva, auxilia pesquisadores e cirurgiões a exercer seus ofícios com maior eficiência, utilizando-se de peças impressas especificamente para seus pacientes. O fato de imprimir peças personalizadas auxilia na fixação da prótese, incorrendo em uma menor probabilidade de soltura do componente ou fraturas ósseas.

O uso de Ti é relatado em diversas pesquisas médicas atuais. Esse elemento tem boa biocompatibilidade, elevada dureza e resistência ao desgaste, dentre outras características favoráveis para a medicina ortopédica. Porém seu modo de impressão,

a partir de impressoras baseadas em *Selective Laser Sintering* - SLS, ainda é complexo e exige alta expertise e investimento.

Polímeros também estão sendo estudados e utilizados para desenvolvimento de próteses, entre eles o PEEK. Trata-se de um material biocompatível com módulo elástico semelhante com aquele apresentado pelo osso. Tal material é viável para processamento através da tecnologia de impressão *Material Extrusion* - MEX, a qual tem menor complexidade quando comparada a tecnologia SLS. O PEEK apresenta boa osteocondutividade, característica importante para desenvolvimento de próteses tipo arcabouços e possibilidade de desenvolvimento de biofilme superior ao Ti.

O desenvolvimento de uma prótese, baseada em PEEK e processada por MEX, para animais com displasia coxofemoral, condição existente também em seres humanos, que possa corrigir o ângulo de deformação óssea, pode finalmente suprir a necessidade de implantes mais acessíveis e com uma probabilidade menor de falha do componente. Para possibilitar o cenário anteriormente descrito, torna-se importante um levantamento bibliográfico para analisar o uso de próteses obtidas por manufatura aditiva, as características do Ti, material amplamente utilizado na ortopedia, comparando-o com PEEK. Procura-se, pois, evidenciar suas vantagens e desvantagens de aplicação no presente contexto.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Analisar as características observadas em publicações, através de um levantamento bibliográfico, do Ti e do PEEK, bem como o a tecnologia de manufatura aditiva empregada para a fabricação de próteses.

1.2.2 Objetivos Específicos

Analisar as características e eficiência das tecnologias de manufatura aditiva empregada, MEX e SLS, para a fabricação de próteses.

Realizar uma comparação entre Ti e PEEK no desenvolvimento de próteses, ressaltando suas diferenças.

Propor o desenvolvimento de uma prótese (arcabouço) mais eficiente para o tratamento de displasia coxofemoral em cães.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Manufatura aditiva: Histórico

Os primórdios da manufatura aditiva automatizada foram observados em 1980 no Japão. Naquele momento a tecnologia foi nomeada de prototipagem rápida, ou *Rapid Prototyping - RP*. Tal nomenclatura surgiu em virtude de o projeto ter sido direcionado para a obtenção rápida de um protótipo, objetivando uma posterior produção em larga escala. Logo após o feito, Chuck Hull (1986) pleiteou, em seu nome, a patente da invenção da estereolitografia (SLT). Pode-se dizer, inclusive, que Hull concluiu o desenvolvimento de seu dispositivo em 1983 e, paralelamente, estabelecia a *3D Systems Company*® a qual, atualmente, é uma das maiores empresas do ramo de construção que equipamentos para manufatura aditiva do mundo. O protótipo baseado na tecnologia de estereolitografia foi construído sob o nome SLA-1, sendo este apresentado em 1987, passando pelo primeiro teste bem sucedido em 1988. Na mesma direção estava Carl Deckard, que estudava na Universidade do Texas, onde realizou o processo MA com *Selective Laser Sintering (SLS)*, em 1987. A patente do SLS foi emitida, em nome de Deckard em 1989, sendo assim concedida à *DTM Inc.*®, sendo esta posteriormente adquirida pela *3D Systems Company*®. Ainda em 1989, o cofundador da *Stratasys Inc.*®, Scott Crumpo, anunciou a patente de um equipamento de modelagem de camada por fusão, atribuindo tal conhecimento à sua empresa. Inicialmente, o termo “impressão 3D” foi a designação de um processo específico, em 1993, patenteado por acadêmicos do *Massachusetts Institute of Technology (MIT)*, sendo sua licença então concedida, sob contrato, a diversas empresas do segmento. Nos dias de hoje, tal nomenclatura é usada, de forma generalizada, para muitos processos relacionados (GROLL, et al., 2016; YANG, et al., 2019).

2.1.2 Definição geral

A norma ISO/ASTM 52900 (2021), oriunda das instituições *International Standardization Organization* (ISO) e *American Society Testing and Materials* (ASTM), discorre acerca da manufatura aditiva como um processo de junção de materiais para fabricação de peças a partir de dados de modelos em 3D, camada sobre camada, em oposição aos processos convencionais de fabricação baseados em subtração, remoção ou conformação. Ao contrário da ampla maioria dos processos de fabricação, a MA não se baseia na remoção de material, outrossim, em sua adição, onde uma peça é obtida a partir da sobreposição de camadas depositadas (DIZON, et al., 2018; HONIGMANN, et al., 2018; ISO/ASTM 52900, 2021).

A impressão tridimensional inclui um conjunto de processos que ligam materiais, de forma controlada, para construir um objeto em três dimensões. Tal processo é tipicamente realizado camada por camada (BASGUL, et al., 2018).

A deposição de sucessivas e finas camadas de materiais, uma após a outra, resultam em um componente final tridimensional, onde sua resolução varia, principalmente, de acordo com a espessura das camadas depositadas e velocidade de deposição. (GAO, et al., 2015).

Conforme o observado na literatura, o processo de manufatura aditiva pode ser apresentado por outras terminologias como fabricação aditiva, processo aditivo, técnicas aditivas, manufatura de camada aditiva, manufatura em camadas e fabricação de forma livre (BELLINI, et al., 2003; MARTÍNEZ, et al., 2012; MONZÓN, et al., 2014; ISO/ASTM 52900, 2021; AHRENS, et al., 2007).

O termo fabricação subtrativa refere-se às abordagens tradicionais de fabricação como, por exemplo, usinagem. Tais abordagens são, em sua forma geral, baseados em processos complexos, os quais necessitam de máquinas, robôs, ferramentas, computadores etc. para obtenção de componentes tridimensionais. A manufatura aditiva reduz ou exclui totalmente a necessidade de ferramental, possibilitando a personalização completa de projetos, aplicando tão somente mudanças no modelo em três dimensões no programa de design. Resulta-se, pois, em uma drástica redução de custos operacionais e logísticos na etapa de prototipagem, assim como

possibilitando a execução de geometrias complexas que os outros meios de produção não possibilitam (ESHKALAK, et al., 2020).

Ao contrário da fundição, forjamento, estampagem e usinagem que requerem um processo de solidificação de uma única etapa, os quais se resumem em dar forma a uma massa única, ou remoção de material, a manufatura aditiva apresenta vantagens e desvantagens em relação aos métodos supracitados, conforme exposto na tabela 1.

Tabela 1: Comparação das vantagens e desvantagens da manufatura aditiva com os métodos tradicionais.

Vantagens	Desvantagens
Equipamentos baratos quando comparados aos usados em plantas de fundição e linhas de usinagem.	Velocidade e volume de produção menores.
Possibilidade de construção de peças com geometrias complexas e não convencionais, personalizadas e com tempo reduzido.	Menores resistência, precisão e acabamento superficial.
Ambientalmente menos agressivo com menor produção de resíduos.	Limitação na quantidade de materiais até então disponíveis para processamento.
Eficiência na fabricação de baixo volume e pequenos lotes.	Limitação das dimensões estruturais.

Fonte: PEREIRA, et al., 2019; PARK, et al., 2015; SINHA, 2019; BERETTA & ROMANO, 2017.

As vantagens são diversas ao se considerar o emprego da MA, dentre as quais se encontra a: redução de custo e do tempo empregado no desenvolvimento de um produto a ser lançado; possibilidade de obtenção de estruturas, geometricamente, muito complexas; eliminação do uso de ferramentas, reduzindo custos; redução da massa processada e customização de produtos, resultando também em custos relativamente mais baixos (GAO, et al., 2015; AHRENS, et al., 2007).

Todo e qualquer objeto formado quando as camadas são fundidas em linha em uma seção transversal bidimensional, é considerada uma outra forma de se definir a manufatura aditiva. O processo é semelhante a pulverização de tinta sobre papel,

fazendo uma analogia às tecnologias de impressão gráfica. A principal diferença é que na MA ocorre cristalização, solidificação de líquidos ou pós em qualquer ponto de contato do objeto onde a impressão é desejável. O uso de um computador é fundamental para execução do processo, pois o mesmo é baseado em *Computer-Aided Design (CAD)* (LIGON, et al., 2017; KJAR, et al., 2019; NGO, et al.; 2018).

2.1.3 Projeto assistido por computador - CAD

Embora existam várias tecnologias diferentes para o processo de manufatura aditiva, a etapa de projeto de produto é comum a todas, onde a criação de um modelo tridimensional utilizando-se do projeto assistido por computador (*CAD*), se faz presente. A utilização de equipamento de engenharia reversa, como os digitalizadores ópticos, também é um caminho, consistindo em copiar um produto acabado, de forma automatizada. Após a conclusão do desenho de projeto, ou sua cópia, é necessária a realização da tradução do arquivo resultante para o formato *Standard Tessellation Language (.STL)*, possibilitando sua leitura pelos programas de fatiamento, chamados de fatiadores. Fatia-se, então, o modelo tridimensional convertendo-o em G-code¹, o qual contém instruções para equipamentos *Computer Numerical Control (CNC)* e impressoras 3D. Resulta-se, então, em planos bidimensionais (camadas) que representam as curvas de nível do modelo, instruindo o equipamento de manufatura com as devidas coordenadas para deposição de material, conforme figura 1. A retirada do produto acabado do leito de impressão pode ser simples ou complexo, a depender da tecnologia utilizada e propriedades finais desejadas. Quando simplificado, resume-se em apenas destacar a peça do leito de impressão. Por outro lado, quando complexo, em técnicas mais utilizadas pela indústria, por exemplo, essa etapa é técnica e precisa. Por fim, e quando necessário, existem etapas de pós-processamento que podem vir a ser necessárias para aplicações específicas, como por exemplo, exposição do produto a raios ultravioleta (UV), tratando-lhe a superfície, conferindo propriedades específicas. (MONZÓN, et al., 2014; NAGASSA, et al., 2019; UTELA, et al., 2008; LIU, et al., 2019; ISSO/ASTM 52900, 2021).

¹ G-code: Linguagem de programação de máquinas e equipamentos CNC utilizam para cumprir suas tarefas pré-determinadas.

Dependendo do processo e das propriedades finais desejadas para o produto, o mesmo poderá ser submetido a um pós-processamento para, dentre outros, garantir um melhor acabamento, limpeza, assepsia e impor determinadas características superficiais por meio de engenharia de superfície. (SANTANA, 2015; MONZÓN, et al., 2014).

Figura 1: Sequência cronológica do processo de manufatura aditiva.



Fonte: Adaptado de CAMPBELL, et al., (2012).

2.1.4 Diversidade tecnológica

Assim como nas outras bases tecnológicas para processos produtivos, quando se trata do leque de opções envolvendo os processamentos disponíveis para a manufatura aditiva, a principal diferença que se apresenta, entre todas, é justamente a forma com a qual o material é depositado. A tabela 2, classificada conforme a normativa atual adotada pela ASTM, expõe os diferentes métodos de deposição disponíveis no presente momento (ISO/ASTM 52900, 2021).

Tabela 2: Classificação dos processos de manufatura aditiva, conforme ASTM internacional.

Categoria	Exemplos de tecnologias	Matéria prima	Fonte de energia	Algumas características gerais
Extrusão de material	Modelagem por fusão e deposição (FDM)	Termoplásticos, suspensões cerâmicas, pastas metálicas	Energia térmica	Máquina de extrusão de baixo custo
	Construção por contornos			Impressão multimatéria Resolução limitada da peça Baixa qualidade superficial
Fusão em leito de pó	Sinterização seletiva a laser (SLS)	Polímeros, pós metálicos atomizados, pós cerâmicos	Feixe laser de alta energia	Alta precisão e detalhes
	Sinterização direta de metal a laser (DMLS)			Peças com elevada densidade
	Fusão seletiva a laser (SLM)			Alta resistência e rigidez
	Fusão por feixe de elétrons (EBM)		Manipulação e reciclagem do pó Estruturas de ancoragem e suporte	
Fotopolimerização em cuba	Estereolitografia (SL)	Foto polímeros, Cerâmicas (Alumina, Zircônia, PZT)	Luz ultravioleta	Peças com elevada densidade
				Alta resistência e rigidez
				Alta velocidade de construção
Jateamento de materiais	Polyjet / Impressão a jato de tinta	Foto polímeros, ceras	Energia térmica/ cura pela ação da luz	Boa resolução da peça
				Sobre cura - forma escaneada por linha Alto custo de suprimentos e materiais
Jateamento de aglutinante	Impressão indireta a jato de tinta	Pó polimérico, (gesso, resina), pó cerâmico, pó metálico	Energia térmica	Impressão multimatéria
				Boa qualidade superficial Baixa resistência da peças
Adição de laminados	Manufatura laminar de objetos (LOM)	Filme plástico, Folha metálica, Fita cerâmica	Feixe de laser	Impressão de objetos coloridos
				Requer pós-processamento de infiltração Ampla seleção de materiais Alta porosidade nas peças acabadas
Deposição direta de energia	Fabricação de forma final a laser (LENS) Soldagem por feixe de elétrons (EBW) Laser Cladding (LC)	Pó ou filamentos	Feixe de laser, elétrons ou plasma	Boa qualidade superficial
				Baixo custo de material, máquina e processamento Dificuldade para remover sobras de material
				Utilizado no reparo peças danificadas/desgastadas Impressão de materiais com FGM Requer pós-processamento

Fonte: Adaptado de GAO, et al., (2015).

A ASTM classifica a manufatura aditiva em sete categorias: Extrusão de material; fusão em leito de pó; fotopolimerização em cuba; jateamento de materiais; jateamento de aglutinante; adição de laminados e deposição direta de energia (ISO/ASTM 52900, 2021).

A seguir serão expostas as evoluções tecnológicas e revisões de pesquisas científicas mais atuais para sistemas MA, objetos de análise do presente documento, os quais MEX e SLS

2.1.4.1 Material Extrusion - MEX

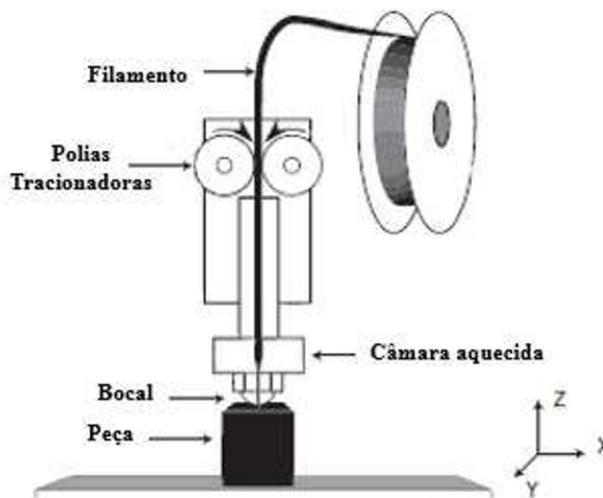
Dentre as várias técnicas de processamento, atualmente existentes, por manufatura por camadas, àquela baseada na extrusão de material (polímeros e compósitos com matriz polimérica) a mais utilizada é a *Material Extrusion* (MEX), correspondendo à metade, aproximadamente, de todos os equipamentos atualmente utilizados (SONG & TELENKO, 2017).

Conforme a norma ISO/ASTM 52900 (2021), o processo MEX consiste em uma adição por deposição seletiva, ou extrusão de material, na forma de filamento, por meio de um orifício aquecido. Suas origens remetem ao ano de 1992, quando a

empresa *Stratasys Inc.*® desenvolveu e patenteou o processo de Modelagem de Deposição Fundida. O processo foi posteriormente designado, por Ahrens, et al., (2007), como modelagem por fusão e deposição e, mais atualmente em 2021, a *ASTM*, devido ao grande número de variantes do processo, passou a usar a nomenclatura *Material Extrusion (MEX)* para se referir ao processo.

O processo físico, conforme demonstrado na figura 2, baseia-se em forçar, imprimindo movimento por duas polias trativas, um filamento polimérico contínuo a passar por dentro de uma câmara (bocal) aquecendo o material acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g) reduzindo a secção transversal do filamento, extrusando-o. Em seguida, o filamento extrusado é direcionado para fora da câmara, sendo depositado de acordo com a geometria do produto a ser manufaturado. Desta forma, o material é continuamente depositado em uma plataforma, resfriando e solidificando, enquanto segue um trajeto de deposição no plano XY. Terminada a primeira camada, o equipamento se move verticalmente, eixo Z, para iniciar a deposição da próxima camada sobre a camada anterior, e assim sucessivamente, até a deposição de todas as camadas e a peça estar completamente fabricada, de acordo com o modelo obtido por CAD (NOVAK-MARCONCIN, 2012; AHN, et al., 2002; BELLINI & GÜÇERI, 2003; DANI, et al., 2013; AHRENS, et al., 2007).

Figura 2: Processo de extrusão de material.



Fonte: Adaptado de CARNEIRO, et al. (2015)

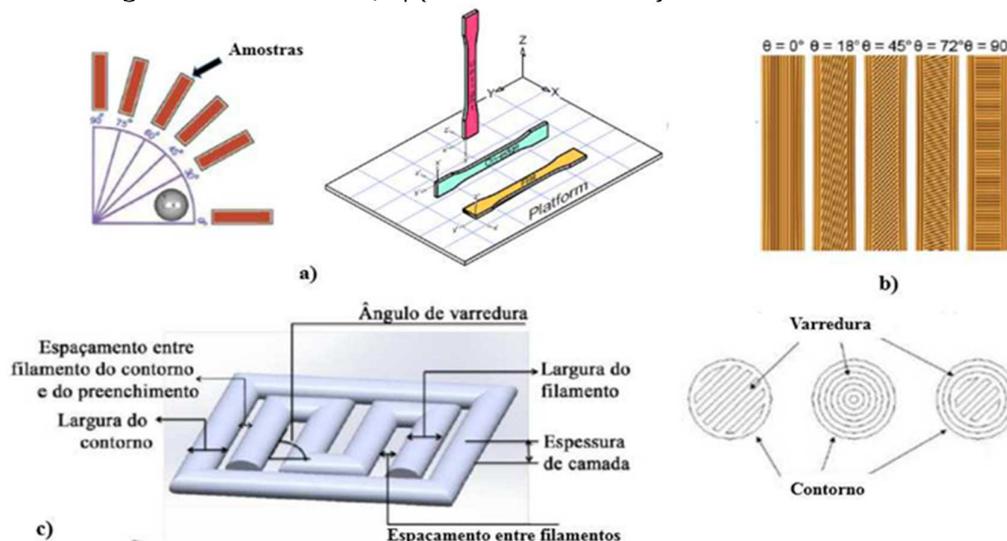
A tecnologia de extrusão vem sendo fortemente usada na manufatura de protótipos, mas também na produção de peças funcionais, pelo fato de possibilitar, durante o processo fabril, o controle das propriedades físicas dos produtos mediante variação dos parâmetros de processo (TYMRAK, 2014; MARTÍNEZ, et al., 2012).

Trata-se de um processo complexo devido ao elevado número de variáveis que têm influência direta na qualidade e propriedades da peça. A compreensão e análise da influência dos parâmetros é de suma importância para determinação do desempenho do componente impresso (CHACÓN, et al., 2017).

A definição da estratégia de fabricação da peça é uma fase regida pelos parâmetros de processo, podendo estes serem controlados, direta ou indiretamente, pelo operador do equipamento, o que resulta em influências nas características e propriedades finais dos produtos (SANTANA, 2015; BELLINI & GÜÇERI, 2003).

De uma forma geral, pode-se tratar como principais variáveis de controle na manufatura de peças, por extrusão, a(o): espessura de camada; orientação de deposição; ângulo de varredura; bitola do filamento depositado; espessura do contorno; quantidade de contornos; distanciamento entre filamentos depositados; preenchimento (densidade); temperatura da plataforma de deposição; temperatura do bocal (câmara de extrusão) e velocidade de impressão. A figura 3 exemplifica os parâmetros de processo supracitados (SANTANA, 2015; MOHAMED, et al., 2016; CHACÓN, et al., 2017).

Figura 3: Parâmetros de processo: a) orientação de construção; b) tipos de ângulos de varredura; c) parâmetros de trajetória da ferramenta.



Fonte: Adaptado de SANTANA (2015); CHACÓN, et al., (2017); LAN-ZOTTI, et al., (2015); AHRENS, et al., (2007)

Tais parâmetros já foram identificados, em estudos anteriores, como responsáveis por: qualidade; precisão dimensional; acabamento; cristalização polimérica e propriedades mecânicas como a resistência à tração, compressão, flexão e resistência ao impacto. Tempo de construção, custos totais e consumo de material também são influenciados pelas referidas variáveis. (ANITHA, et al., 2001; NIDAGUNDI, et al., 2015; TYMRAK, et al., 2014; MELENKA, et al., 2015; LANZOTTI, et al., 2015; RAUT, et al., 2014; CHACÓN, et al., 2017; MOHAMED, et al., 2016).

A orientação, largura e disposição dos filamentos, espessura de camada e porosidade são os principais fatores que influenciam as propriedades mecânicas dos produtos impressos, onde a principal origem de baixa resistência mecânica é a distorção entre as camadas. Quanto aos materiais empregados para produção, uma característica importante que todos devem ter, quando se trata de manufatura aditiva MEX, é a termoplasticidade do filamento polimérico, a qual permite que o material seja fundido e solidificado logo após sua deposição no leito de impressão (MOHAMED, et al., 2015; LI, et al., 2019; YE, et al., 2019).

Tratando-se das vantagens da tecnologia MEX, pode-se citar: Baixo custo; relativa simplicidade do processo e velocidade razoável. Por outro lado, enquanto desvantagens cita-se: Resistência mecânica relativamente baixa; qualidade de

acabamento superficial relativamente baixa; aparência de “camada-camada” e quantidade restrita de materiais termoplásticos aplicáveis ao processo. Uma forma bem difundida para melhoria das propriedades mecânicas é a inclusão de fibras em matrizes poliméricas, resultando em compósitos². Porém, a interface entre a fibra e a matriz, porosidade e orientação fibrosa são desafios a serem superados em materiais compósitos processados por MEX (SOOD, et al., 2017; PARANDOUSH & LIN, 2017).

Tratando da área da saúde, espinha dorsal do presente instrumento, o futuro dos dispositivos médicos e medicamentos tendem a ser personalizados para cada paciente, onde a manufatura aditiva se apresenta como um aliado promissor. Segundo alguns autores, o MEX seria o único caminho plausível para a obtenção de cateteres personalizados com resultados positivos. Por fim, tangenciando o conteúdo chave abordado neste documento, MEX é um potencial processo para fabricação personalizada de órteses, próteses, implantes e instrumentação cirúrgica (CHOI, et al., 2020; MATHEW, et al.; 2019; JAKUS, 2019).

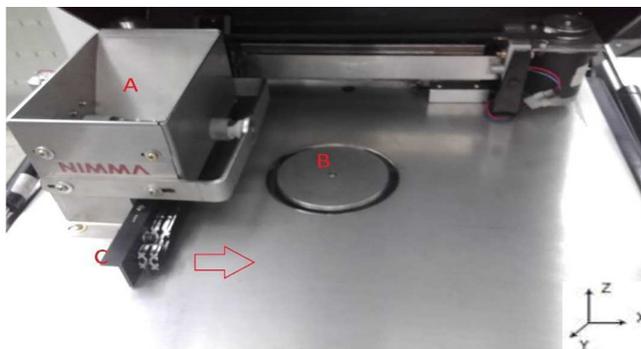
2.1.4.2 Fusão/sinterização por leito de pó – PBF

A fusão por leito de pó, desenvolvida inicialmente por Deckard e Beaman na década de 80, é um processo baseado na dispersão horizontal de uma fina camada contínua e plana de pó adicionada por um dosador em uma plataforma, posteriormente nivelada por um espalhador. Um feixe laser então tem seu foco direcionado para a camada depositada, realizando a fusão ou sinterização no plano XY, varrendo a superfície por meio da reflexão de um espelho galvanométrico com sistema CNC. Após, a plataforma é movimentada no sentido negativo do eixo Z, pelo acionamento de um elevador, levando consigo a camada já impressa. Assim, é dispersada uma nova camada de pó, sobrepondo a anterior, onde o feixe laser novamente realizará a fusão ou sinterização das partículas, unindo-as com aquelas dispostas no plano XY quanto com a camada impressa logo abaixo. As figuras 4 e 5 ilustram o processo e identificam as partes citadas. Assim, o processo segue sucessivamente até a conclusão da impressão do componente. Concluindo o

² Compósitos: Os materiais são classificados basicamente em três tipos: metais, cerâmicos e polímeros. A mistura de dois ou mais tipos de materiais são classificados como compósitos.

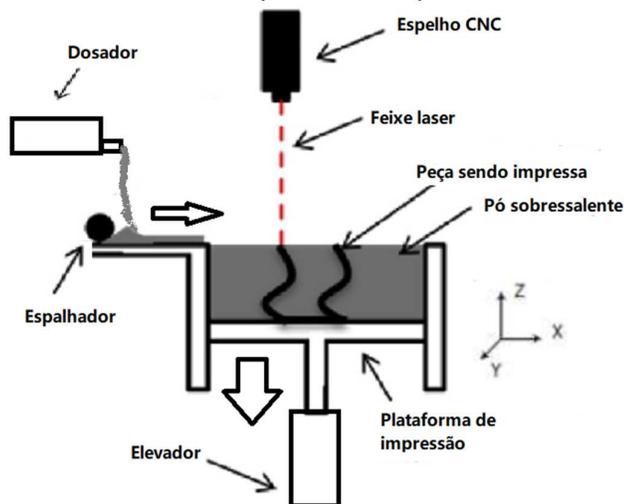
processo, retira-se por vácuo o pó restante, expondo a peça pronta (BEAMAN & DECKARD, 1980; FOX, et al., 2019) .

Figura 4: Composição do mecanismo de controle da movimentação do pó: a) Dosador; b) plataforma de impressão; c) espalhador.



Fonte: Autor (2018)

Figura 5: Esquema ilustrativo do conceito de funcionamento do processo de fusão por leito de pó.



Fonte: Adaptado de LINDBERG (2018).

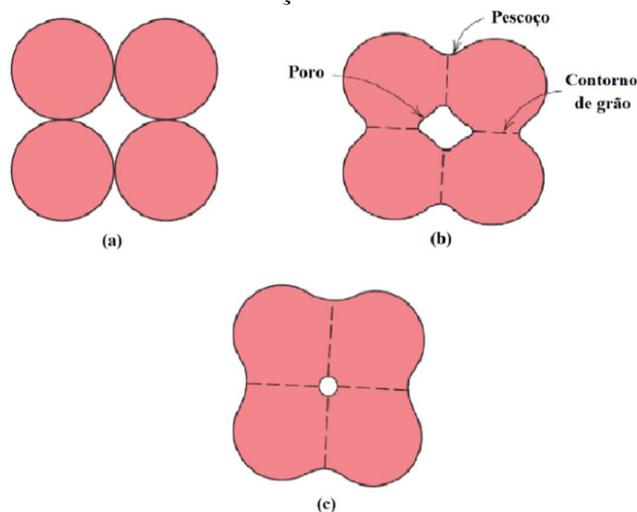
Dentro dessa vertente tecnológica, os processos mais popularizados são a SLS e a *Selective Laser Melting (SLM)*. Utilizando-se de fonte energética laser para união de matéria prima particulada, possibilita sua aplicação em um enorme leque de

materiais como cerâmicos, polímeros, metais e compósitos (GAO, et al., 2015; KRUTH, et al., 2007).

A principal distinção entre os processos SLS e SLM está em sua forma de consolidação dos particulados. Por um lado, a técnica SLS baseia-se na sinterização em estado sólido. Por outro lado, a técnica SLM visa a completa fusão das partículas, onde o particulado alvo do feixe laser passa totalmente para o estado líquido sendo então posteriormente solidificado (KRUTH, et al., 2007).

O processo de sinterização no estado sólido pode ser resumido, basicamente, em três etapas: (a) no início da sinterização o particulado sofre um rearranjo, ocorrendo o início da formação de pescoço nas interfaces; (b) na etapa intermediária ocorre um aumento das interfaces (alargamento dos pescoços) densificando a peça o que, por sua vez, ocasiona a diminuição de seu volume. As interfaces então dão origem aos contornos de grãos e (c) por fim, os poros são fechados e lentamente eliminados, com relativa pouca densificação nesse estágio do processo. Por sua vez, o tamanho do grão aumenta. A Figura 6 ilustra cada etapa do processo (CALLISTER, 2016).

Figura 6: : (a) Sinterização inicial, (b) sinterização intermediária e (c) sinterização final.



Fonte: Adaptado de SILVA (2013).

O processamento por leito de pó apresenta, como vantagens: uma grande variedade de materiais que são possíveis de serem utilizados no processo; a reutilização de pó que não teve incidência do feixe laser. Por outro lado, suas desvantagens são representadas: pela precisão limitada pelo diâmetro do feixe laser e pelo tamanho do particulado; pelo alto índice de oxidação de particulados metálicos e pela complexidade de operação e custo final altos quando comparados ao processo FDM (WONG & HERNANDEZ, 2012).

As variáveis presentes nesta tecnologia, traduzindo-se em parâmetros, podem ser divididos em dois grupos, um relacionado ao material e o outro ao processo. Os parâmetros relacionados ao material são: As propriedades químicas; composição química; as propriedades térmicas; as propriedades óticas; as propriedades metalúrgicas; as propriedades mecânicas; as propriedades reológicas; a granulometria das partículas e a morfologia das partículas. Os parâmetros relacionados aos processos são: a potência do laser; o tipo de laser; o comprimento de onda do laser; diâmetro do feixe de laser; velocidade de varredura do laser; distâncias entre filetes sucessivos; espessura da camada; estratégia de preenchimento das camadas e o controle atmosférico (BEAL, 2005).

2.1.5. Materiais

No princípio, tratando-se de MA, houve um predomínio absoluto, enquanto matéria prima, dos polímeros termoplásticos *Poly lact acid (PLA)* e *Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)*. Todavia, novos materiais vêm sendo inseridos no mercado, principalmente aqueles baseados em uma matriz aditivada (TANIKELLA, et al., 2017).

Atualmente, há um leque gigantesco de materiais disponíveis para o emprego em manufatura aditiva, dentre os quais se encontram polímeros, metais, cerâmicos e compósitos (LIGON, et al., 2017; BHUSNURE, et al., 2016).

Da manufatura aditiva emerge a possibilidade de processar os mais variados tipos de materiais, como polímeros, elastômeros, vítreos, cerâmicos, metálicos e cimentícios. Por ter suas bases na adição de material, a MA se consolida como um processo de alta flexibilidade de projeto, reduzindo a ocorrência de processos de montagens, resultando em economia e aumento da velocidade de produtos

customizados. Anteriormente apresentada, através da tabela 2, uma forma esquemática da utilização de diferentes matérias primas em diferentes aplicações (GAO, et al., 2015).

No decorrer do presente, serão comparados dois diferentes materiais, Ti e PEEK, respectivamente processados pelas técnicas SLS e MEX.

2.1.5.1 Titânio (Ti)

O titânio é um metal de transição relativamente leve³, ou seja, com densidade relativamente menor. Tal elemento é identificado na tabela periódica por seu número atômico $z = 22$ conforme ilustrado na figura 7. Sendo considerado o nono elemento mais abundante do planeta terra, é um dos metais mais importantes para a indústria, estando presente em muitos produtos eletrônicos, de transporte, suporte de vida, agroindustrial, entre muitos outros. Existe uma ampla gama de outros elementos que podem ser ligados ao titânio como, exemplificando, molibdênio, vanádio e nióbio. Sua aplicação é direcionada para demandas que tenham como prioridade a resistência mecânica, onde o titânio percebe muito valor para a indústria de alto desempenho, como aeroespacial, militar e medicinal. Na medicina, o titânio tem um vasto campo de atuação, podendo-se exemplificar aplicações em implantes craniofaciais, ortopédicos, maxilofaciais, odontológicos e cardiovasculares (DUSTRE®, 2022).

Figura 7: Ilustração da tabela periódica dos elementos, dando ênfase ao elemento titânio.

Fonte: Adaptado de IUPAC (2022).

³ Densidade do titânio: 4.51 g/cm³. Fonte: STEELE & HEIN (1953).

Tal metal e suas ligas são recorrentemente utilizados tanto no campo da medicina quanto na área da odontologia. Muitas de suas aplicações na saúde provém de uma elevada resistência à corrosão, sendo esta a propriedade em destaque quando se leva em consideração sua biocompatibilidade⁴. Quanto às propriedades mecânicas, tal metal possui excelente resistência à deformação quando submetido a forças físicas e um módulo elástico baixo, próximo ao valor de módulo apresentado pelo osso. Uma grande diferença entre módulos é um grande problema, pois pode acarretar acúmulo de tensão residual na interface ou frouxidão, resultando em falha. Mesmo sendo tal diferença considerada pequena, em se tratando de ligas de titânio já muito utilizadas em implantes, a diferença do módulo elástico é relativamente alta. Enquanto partes ósseas apresentam, em média, 30 GPa de módulo elástico, o titânio confere uma magnitude quase três vezes maior, tendo sua média em 110 GPa. O módulo de elasticidade alto desse material metálico é maior que o tecido ósseo, fazendo com que a magnitude da tensão, no tecido ósseo, seja muito menor do que o valor apresentado pelo implante. Sendo assim, o tecido ósseo ao redor do implante de titânio pode sofrer reabsorção e, conseqüentemente, reduzindo sua resistência devido a perda óssea. Tal fato faz com que o implante se solte levando a um fenômeno chamado *stress shielding*⁵. As ligas de titânio apresentam bons resultados considerando-se a osseointegração, cuja característica é medida pela união do implante de titânio com a estrutura óssea corporal. Considerando também sua relativa baixa densidade, o titânio se apresenta como um material a ser considerado em maior grau do que muitos outros materiais base para implantes (HONGYIN, et al., 2021; DE SOUZA, et al., 2014; SANTOS, et al., 2014; GEETHA, et al., 2009; BANERJEE, et al., 2004; HO, et al., 1999; SUMNER, et al., 1998).

O titânio por natureza, é um elemento químico litófilo, ou em outras palavras, um metal altamente reativo, possuindo uma forte afinidade com o oxigênio. Semelhante ao que ocorre com o alumínio e o magnésio, o titânio sofre um recobrimento de uma camada de dióxido de titânio (TiO₂) com apenas alguns micrômetros de espessura, assim que entra em contato com o oxigênio. Tal cobertura

⁴ Biocompatibilidade: característica que um material possui em ser integrado ao sistema biológico sem apresentar rejeição.

⁵ Stress Shielding: falha na ancoragem do implante com o sistema ósseo.

é a grande responsável pela sua resistência à corrosão, logo, pela sua biocompatibilidade. Para aplicações médicas e odontológicas, o controle da formação da camada óxida é de grande importância. Após a obtenção de um produto baseado em titânio, pode-se ainda se utilizar de engenharia de superfície para melhorar ainda mais sua resistência à corrosão. Um bom exemplo dos tratamentos superficiais aplicáveis ao titânio é a anodização eletroquímica, a qual induz uma camada passiva de TiO_2 , onde além de melhorar a biocompatibilidade, ainda aumenta sua vida útil (SOUZA, et al., 2002; DONG, et al., 2010).

Considerada a mais atual, a liga de titânio β ainda apresenta uma considerável discrepância em módulo de elasticidade, o qual flutua entre 50 e 80 GPa, quando comparado ao osso. O desenvolvimento de tal liga, para uma aproximação ainda maior tem sido o foco de muitos estudos na área (KURODA, et al., 1998; LONG, et al., 1998; BANERJEE, et al., 2013).

Por outro lado, estudam-se também seus impactos negativos na saúde de pacientes. A *International Agency for Research on Cancer* (IARC) pertencente a *World Health Organization* deu ao dióxido de titânio, conforme CAS No. 13463-67-7, a classificação 2B. Isso significa que se trata de um agente possivelmente carcinogênico para humanos (WHO-IARC, 2010). Desde sua publicação no site da organização até o recente acesso para produção do presente estudo, tal classificação continua aplicável.

Considerando-se de partículas oriundas de desgaste interagindo com as células de tecido ósseo, pode-se evidenciar que a geração e deposição de tais partículas nas células corporais pode induzir efeitos nocivos à saúde do paciente. Implantes metálicos são capazes de liberar íons metálicos nocivos resultando em osteólise (reabsorção óssea) processos alérgicos e doenças neurodegenerativas. Além de efeitos nocivos, a presença de metal é incompatível com alguns tipos de exames de imagem como a ressonância magnética. Outra dificuldade é o acompanhamento de crescimento e cicatrização óssea em exames de tomografia computadorizada (COSTA, 2018; HONGYUN et al., 2021).

A presença de partículas de dióxido de titânio no sistema nervoso central (SNC) pode provocar inflamação e apoptose. A inflamação é uma resposta a agentes infecciosos e traumas em tecidos com o objetivo de eliminar microrganismos ou

corpos estranhos, como forma de recuperar o tecido lesado. Quando desmedida ou na forma crônica, a inflamação tem potencial para comprometer sistemas e órgãos, levando a disfunção orgânica, descompensação e até mesmo a morte. A apoptose trata-se de um processo conhecido como morte celular programada, onde a célula ativa a ação enzimática objetivando a degradação do ácido desoxirribonucleico (DNA), proteínas do núcleo e citoplasmáticas. Tal perturbação no SNC incorre em morte celular desenfreada, resultando em doenças neurodegenerativas. Estudos realizados *in vitro*, expondo neurônios ou células da glia ao dióxido de titânio evidenciaram que na célula, o seu ciclo, viabilidade, morfologia, componentes e capacidades antioxidantes seriam afetados (GHESHLAGHI, et al., 2008; WU, et al., 2008; LI, et al., 2009; LONG, et al., 2007; VALENTE, 2021).

Componentes em titânio, assim como suas ligas, são passíveis de sofrerem corrosão quando expostos aos fluidos corpóreos, resultando em uma liberação de íons e/ou micro (ou nano) partículas para o sistema interno do paciente (EGUSA, et al., 2008; SAGOMONYANTS, et al., 2008)

Em estudos com animais vivos, partículas de TiO_2 são acumulados no cérebro, podendo inclusive comprometer o desenvolvimento embrionário ao cruzar a barreira placentária. Embora o acúmulo de partículas por exposição seja pequena, observou-se limitação na capacidade que o corpo possui em eliminá-las. Exposição crônica ou de longo prazo podem, potencialmente, induzir ao aumento gradual da concentração de titânio no cérebro, podendo resultar em deficiências neurais, conseqüentemente resultando em disfunção do sistema nervoso central. O conhecimento atual sobre a neurotoxicidade induzida por dióxido de titânio é insuficiente para concluir acerca de sua segurança de aplicação enquanto biomaterial. Pesquisas padronizadas e com maior profundidade se fazem necessárias para um completo entendimento. Resumindo, a relação entre doenças neurodegenerativas ou distúrbios psiquiátricos precisa de uma maior investigação (SONG, et al., 2015).

2.1.5.2 Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)

O PEEK, quimicamente nomeado como poli(éter-éter-cetona), ou simplesmente $C_{19}H_{14}O_3$, é um polímero semicristalino termoplástico orgânico incolor de alto desempenho. Polímeros são ligações de hidrocarbonetos longas, ou seja, na maioria dos casos são por átomos de oxigênio, hidrogênio e carbono. Apresentam ligações intermoleculares covalentes simples, duplas ou triplas, formando moléculas intituladas meros. A repetição desses meros formam a cadeia polimérica, resultando na sintetização do polímero. Os polímeros, dependendo das características de sua estrutura molecular, se apresentam de forma ramificada, linear, em rede ou com ligações cruzadas. Aqueles caracterizados pela presença de cadeias lineares, tendem a apresentar ligações de van der Waals e de hidrogênio, entre suas cadeias, em maior quantidade. A estrutura das cadeias tem influência direta na simetria estrutural molecular do polímero, resultado disposição da linha principal de carbonos, também influenciando no coeficiente de atrito. Apresentando uma coloração clara, conforme ilustra a figura 8, o PEEK faz parte da família dos polímeros semicristalinos de cetonas aromáticas, da qual também fazem parte o poli(éter-cetona) (PEK), poli(alril-éter-cetona) (PAEK) e o poli(éter-cetona-cetona) (PEKK). Por sua vez, a figura 9 traz uma representação da estrutura de repetição, mero, do PEEK (ANDRADE, 2017; KURTZ, 2019; SANTANA, 2019).

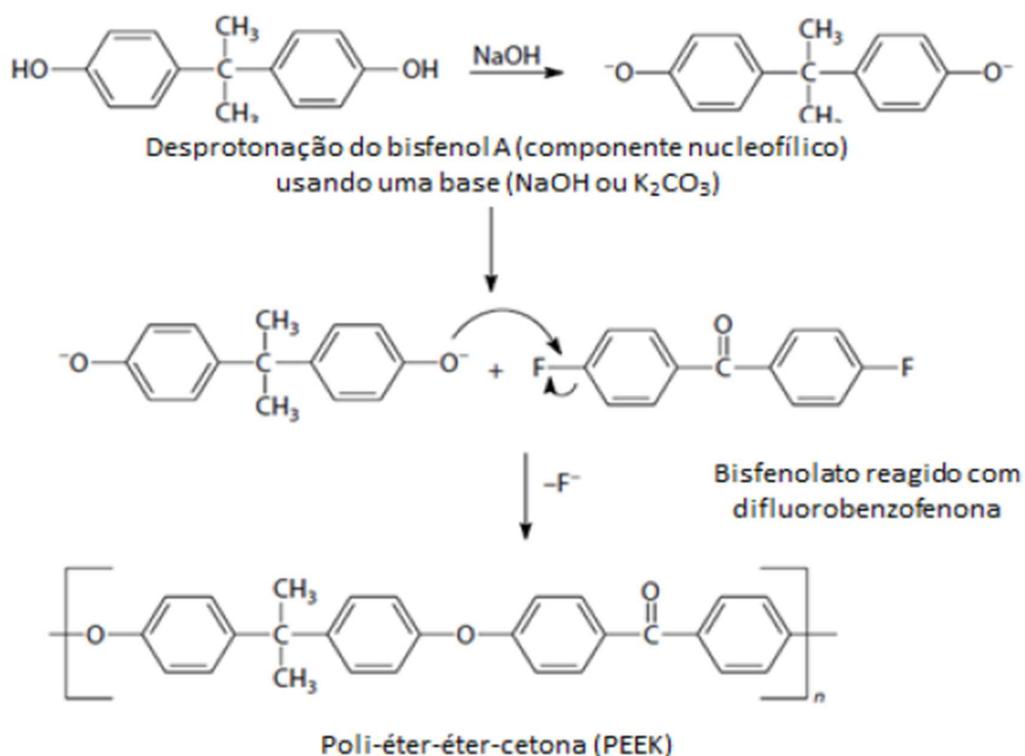
Figura 8: Amostras de produtos baseados em PEEK em sua coloração padrão.



Fonte: ISOPLAST® (2022).

O PEEK é uma resina observada pela primeira vez na literatura na década de 1980. Seu processo de sintetização, ilustrado na figura 9, consiste em uma reação química baseada na substituição nucleofílica aromática, onde o carbonato de potássio (K_2CO_3) ou o hidróxido de sódio ($NaOH$) é usado realizar a desprotonação do componente nucleofílico bisfenol A. O bisfenolato, produto desta etapa da reação, então inicia sua reação com o difluorobenzofenoma (apesar de ser mais cara, é usada por ter maior reatividade do que a versão clorada) obtendo-se, então, a formação da resina PEEK. (ANDRADE, 2017; ATTWOOD, et al., 1981; JONES, et al., 1985; IBEH, 2011).

Figura 9: Reação substitucional nucleofílica aromática de sintetização do PEEK.



Fonte: IBEH (2011).

Em se tratando do comportamento mecânico dos polímeros, o módulo de elasticidade e a curva tensão-deformação na falha, assim como outras propriedades

observadas nos polímeros possuem grande divergência entre si. A temperatura é um fator de forte influência nas características físicas dos polímeros, assim como suas condições de processamento. A tabela 3 concilia as principais propriedades observadas no PEEK com seus valores observados (BRISCOE, et al., 2008).

Tabela 3: Propriedades mecânicas do PEEK e suas grandezas.

Propriedades mecânicas	Valores
Tensão de escoamento à tração	90 MPa
Tensão de ruptura à compressão	118 MPa
Tensão de ruptura à flexão	170 MPa
Módulo de elasticidade à tração	3.6 GPa
Módulo de compressão (50mm/min)	3.4 GPa
Módulo de elasticidade à flexão	4.1 GPa
Alongamento no escoamento (50mm/min)	5%
Alongamento na ruptura (50mm/min)	15%
Dureza Rockwell	R120
Dureza de indentação	253 MPa
Resistência à penetração de esfera	200 MPa
Coefficiente de atrito para aço retificado e polido com resina a seco	0.35
Resistência ao impacto Charpy - max. 7.5 J	Não quebrou
Resistência ao impacto Charpy com entalhe - max. 7.5 J.	4 kJ/m ²
Densidade (cristalino)	1.3 g/cm ³

Fonte: INCOMPLAST® (2022); VICTREX® (2019).

Quanto às propriedades térmicas, o PEEK é classificado como um termoplástico semicristalino. Os polímeros termoplásticos têm como uma característica comum, o amolecimento quando aquecidos e o endurecimento quando

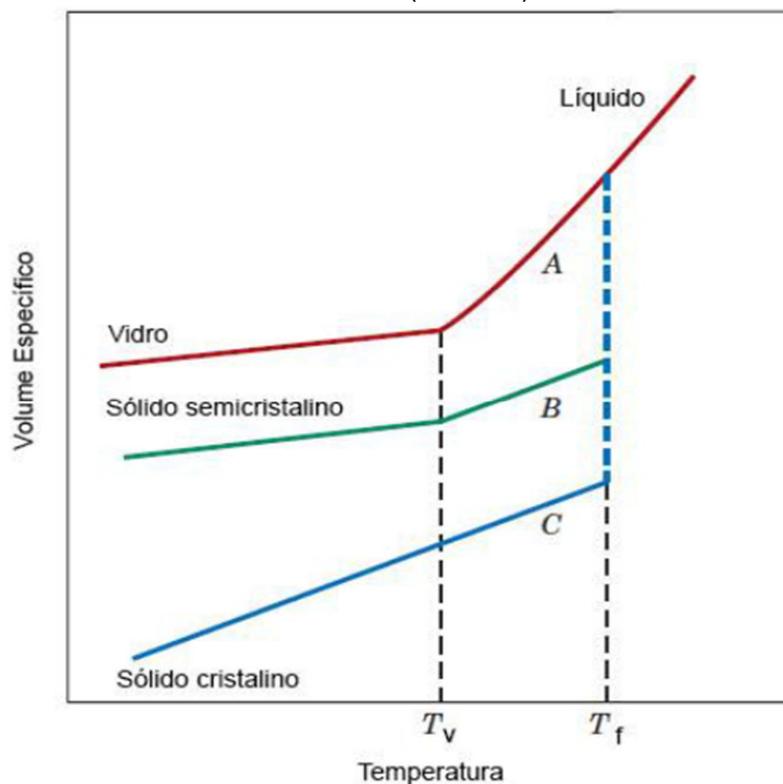
resfriados, podendo-se repetir, pois o processo é reversível. Uma característica comum aos polímeros semicristalinos é a presença da temperatura de transição vítrea (T_g). Trata-se de uma temperatura acima da qual um material abandona seu estado sólido assumindo um estado emborrachado (viscoso) diminuindo sua viscosidade conforme a temperatura aumenta acima da T_g , aumentando também o volume específico. Por sua vez, a temperatura de fusão (T_m) se refere ao ponto acima do qual, o material passa a ser observado no estado líquido. Considerando o aumento de temperatura, conforme ilustrado na figura 10, o sólido semicristalino, representado pela curva verde (B), apresenta um aumento de volume constante, pois suas moléculas têm sua vibração molecular aumentada até que o aquecimento atinja a temperatura de transição vítrea. Neste ponto, as cadeias poliméricas passam a ter uma maior mobilidade, pois as moléculas além de vibrar passam a rotacionar, resultando em um maior aumento no volume específico e no amolecimento do sólido. A partir desse ponto o polímero passa a ser comportar como um líquido viscoso, aumentando mais seu volume em função da temperatura, diminuindo sua viscosidade constantemente até a T_m , onde então o material apresenta um grande aumento de volume específico, porém agora na forma líquida. Nesse ponto, o material apresenta plena liberdade de movimentação das cadeias, pois as moléculas, além de vibrar e rotacionar, passar também a transladar. Por fim, acima do ponto de fusão, o material sofre um novo aumento em seu crescimento volumétrico até atingir sua temperatura de degradação (CALLISTER, 2016).

Por ser oriundo da família dos PAEKs, o PEEK compartilha muitas de suas propriedades. Uma delas é a cristalinidade, que comumente se encontra próxima aos 35%. Porém, a cristalinidade pode variar, sofrendo forte influência do ciclo térmico de processamento (ZANJANIJAM, et al., 2020; TAN, et al., 1999).

O caminho para se atingir maior cristalinidade no PEEK passa por uma taxa de resfriamento mais lenta, dando mais tempo para as cadeias poliméricas se rearranjarem, resultando em um material mais duro e frágil. Por outro lado, quando se busca um produto final predominantemente amorfo, a taxa de resfriamento deve ser mais agressiva, não concedendo às cadeias poliméricas tempo suficiente para o rearranjo, resultando em um produto final com maior resistência ao impacto. Uma

característica presente no PEEK com predominância de fase cristalina é sua maior retração durante a solidificação, resultando em uma diferença dimensional que deve ser observada em projetos de aplicações. (COMELLI, 2022).

Figura 10: Comparação do comportamento volumétrico, em função do aumento da temperatura, de um polímero amorfo (curva A), semicristalino (curva B) e cristalino (curva C).

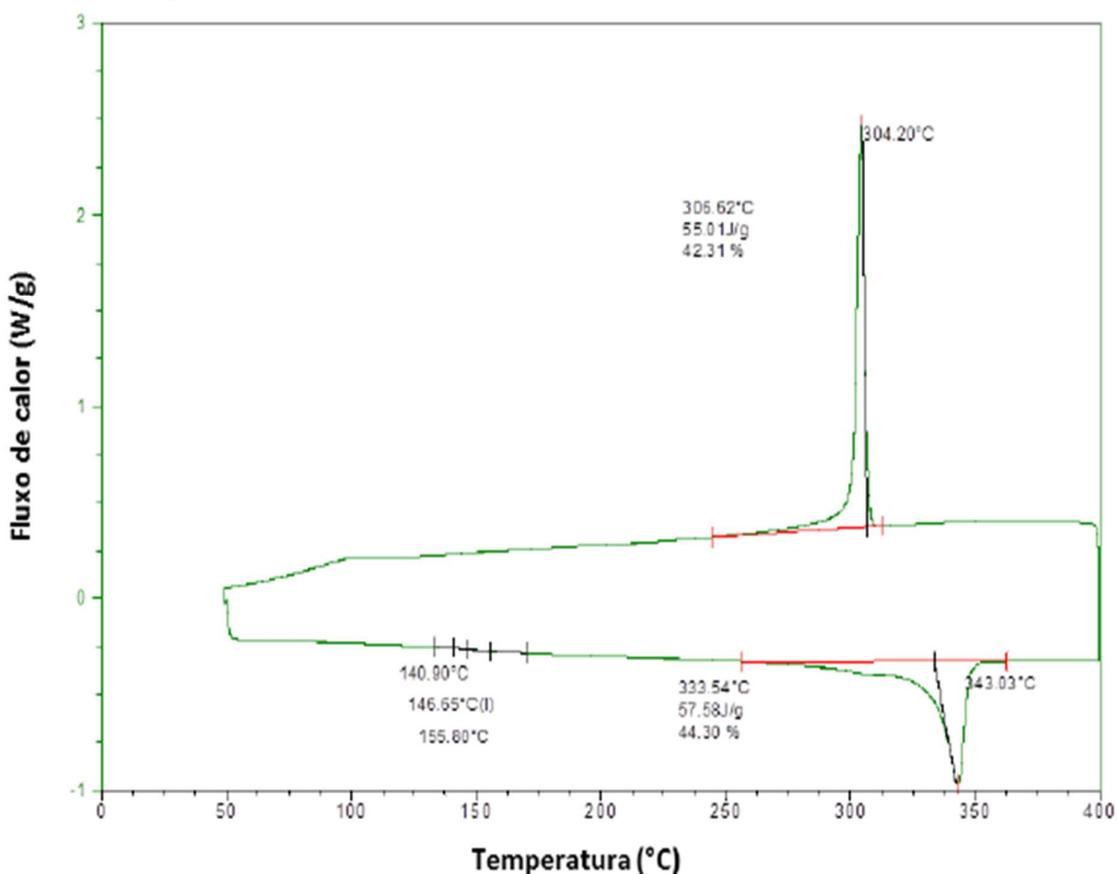


Fonte: CALLISTER, (2016).

Considerando amostras de PEEK natural, observou-se um valor de T_g próximo de 417 K (144 °C) e uma T_m ao redor de 615 K (342 °C). A figura 11 ilustra resultados experimentais obtidos mais recentemente via ensaio *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Mesmo pelo fato de ter um ponto de fusão considerado alto para um polímero, não se encontram grandes dificuldades de processamento em temperaturas próximas dos 650 K, desta forma possibilitando sua utilização como matriz termoplástica para materiais compósitos com presença de fibras. Devido a sua alta T_m , o PEEK é um bom candidato para substituição de metais em várias abordagens. Destacando-se por sua

tenacidade elevada em conjunto com sua alta temperatura de trabalho continuado, facilidade de ser processado por injeção e outras técnicas já bem estabelecidas para termoplásticos. Assim, a T_g é um importante parâmetro avaliado no material a ser considerado no projeto, pois determina as temperaturas das quais o produto pode ser exposto durante o trabalho (JONES, et al., 1985; LU & FRIEDRICH, 1995; KOIKE, et al., 2012; GOVAERT, et al., 1999).

Figura 11: PEEK - T_g e T_M obtidos experimentalmente via ensaio DSC.



Fonte: ANDRADE, (2017).

A biocompatibilidade do PEEK provém de sua inércia química, resultando em uma não interação química com o ambiente que o cerca. Desta forma, não ativa o sistema imunológico do paciente passando despercebido. Assim, a rejeição de implantes tende a ser minimizada, resultando em maiores chances de sucesso na aplicação de implantes (KURTZ, 2019).

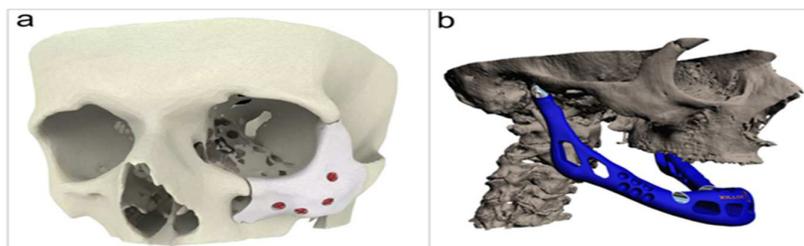
2.1.6. Impacto

Por se tratar de uma tecnologia em vertiginosa expansão, novas aplicações, materiais e abordagens surgem em grande volume. O barateamento da manufatura aditiva, devido principalmente à expiração de patentes, expandiu sua cobertura para residências, laboratórios, escolas e bibliotecas. Em contraste com os meios antecessores mais empregados, a MA oferece a possibilidade de construção *in loco* com: Geometrias complexas; customização; flexibilidade de projeto; alta economia de material e redução de rejeitos (REN, et al., 2018; BAGARIA, et al., 2018; PRASHANTHA & ROGER, 2017).

A indústria aeroespacial já faz amplo emprego de diversas técnicas de manufatura aditiva, em todas as fases do desenvolvimento, como no projeto, protótipo e produção em larga escala. Tal meio tecnológico abriu um imenso horizonte de possibilidades, graças à capacidade de processamento, diversificando ligas obtidas, obtendo grande variação de aplicabilidades. (WONG & HERNANDEZ, 2012).

As aplicações na medicina, objeto de discussão do presente instrumento, participam desse vasto horizonte. Uma das possibilidades é a fabricação de próteses personalizadas, para atender a lesão específica de um paciente. A porosidade, possibilidade oriunda da manufatura aditiva, permite maior vascularização, agregando valor interativo com o tecido vivo, acelerando o processo pós-operatório. A figura 12 ilustra exemplos de próteses, obtidas por MA, para a medicina humana (WONG, 2012).

Figura 12: Exemplos de próteses obtidas por manufatura aditiva: a) Prótese aplicada na base da cavidade ocular; b) Prótese de maxilar completo.

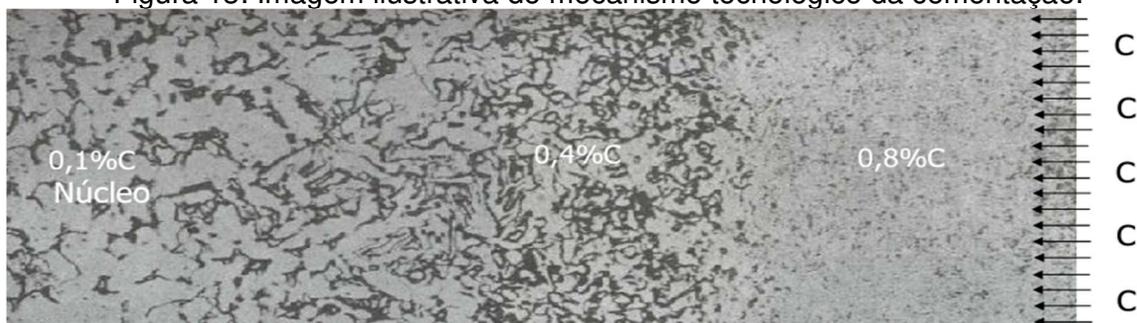


Fonte: XILLOC-MEDICAL (2016).

2.1.7 Gradiente funcional

Contextualizando, sistemas com gradação funcional são aqueles que apresentam uma suave variação estrutural, ou química, ao longo de seus volumes. Não é de hoje que tal base tecnológica é empregada pela indústria e pela ciência. Um bom exemplo, dentro da engenharia de materiais, é a engenharia de superfície. O tratamento de cementação, por exemplo, é uma técnica que adiciona carbono, por difusão, em uma região superficial de aços, permitindo assim um maior coeficiente de temperabilidade em sua camada mais externa onde, por sua vez, obtém-se uma maior concentração de carbono, conforme mostrado na figura 13 (GRUBE & GAY, 1978).

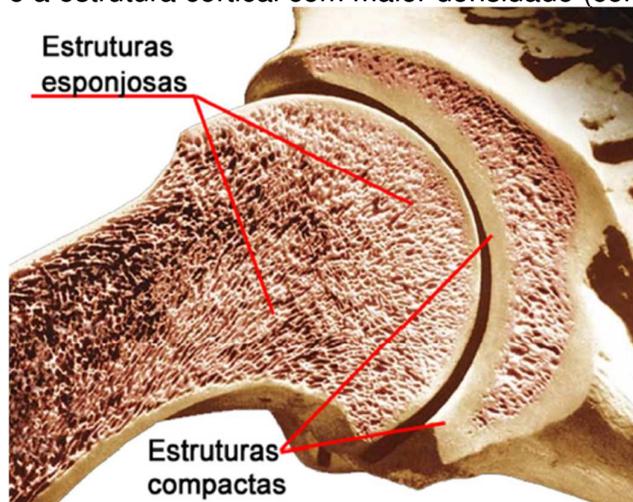
Figura 13: Imagem ilustrativa do mecanismo tecnológico da cementação.



Fonte: GRUBE & GAY (1978).

Um exemplo importante para o contexto no qual o presente está inserido, é a estrutura óssea dos vertebrados em geral. Inclusive a olho nu é possível observar o gradiente funcional presente nos ossos, onde fica clara a suave transição entre a estrutura mais porosa (osso esponjoso), com maior flexibilidade exigida na região mais ao centro do volume ósseo, para a estrutura mais densa (osso cortical), com maior resistência mecânica e ao desgaste exigida na zona articulada. A transição anteriormente descrita está ilustrada na figura 14.

Figura 14: Vista em corte ilustrando a estrutura óssea de menor densidade (esponjosa) e a estrutura cortical com maior densidade (compacta).



Fonte: COMELLI (2017).

Assim como inúmeros outros exemplos tecnológicos e de design, a ciência e a engenharia muitas vezes buscam, na natureza, inspiração para solução de problemas existentes ou, até mesmo, melhoria da eficiência de sistemas existentes. Exemplos não faltam, como o design de aeronaves semelhantes às aves, roupas de mergulho inspiradas em epidermes de tubarões e estruturas baseadas na curva da casca de ovo são apenas algumas amostras do que vem sendo copiado. Anteriormente à manufatura aditiva, para ser possível a obtenção de materiais com gradiente funcional o processo era, muitas das vezes, caro, complexo em demasiado e lento. Com o advento da impressão 3D tal singularidade hoje se encontra no passado, pois a possibilidade de se obter tais estruturas, in loco, a partir de equipamentos de baixo custo já é uma realidade.

2.1.8 Desafios

Embora sejam evidentes as vantagens do emprego da manufatura aditiva, estudar os parâmetros de processamento, em diferentes composições químicas, e compreender as propriedades resultantes de tais misturas são lacunas a serem exploradas. É de grande interesse tecnológico um incremento na compreensão das propriedades resultantes de combinações inéditas de matérias-primas, assim como

os efeitos causados pela variabilidade de parâmetros de processos, abordando amplamente a caracterização dos materiais pós fabricação (COMELLI, 2017).

As características mecânicas inferiores, assim como a anisotropia (evidente quando se considera a direção de eixo Z) observada em produtos obtidos via MA, são fatores limitantes quando se considera o emprego em larga escala da impressão 3D. Um dos caminhos para se controlar as falhas presentes no componente, assim como seu comportamento anisotrópico, seria o desenvolvimento de padrões ideais de manufatura aditiva (AHN, et al., 2002; KODYM et al., 2017)

A evolução dos processos baseados em manufatura aditiva trouxe, cada qual, um novo horizonte de aplicações e novas possibilidades de aplicações de novos materiais no processo. Por se tratar de um campo científico em constante evolução, uma abordagem ampla, em relação às possíveis matérias primas aplicáveis, e um aprofundamento científico, direcionado aos parâmetros aplicados a cada liga disponível, são necessidades impreteríveis para a atual fase de desenvolvimento da tecnologia.

2.1.9 Aplicações da manufatura aditiva na medicina

As aplicações médicas da manufatura aditiva tem uma grande vastidão explorada e outra ainda maior a ser considerada. Diante de tal abrangência, subdivide-se tais aplicações e quatro grupos.

O primeira seria aquele que tange a fabricação de modelos para análise e auxílio no preparo cirúrgico. A impressão de modelos anatômicos auxilia no planejamento cirúrgico personalizado, visto que é possível imprimir uma peça anatômica com significativa similaridade a alteração patológica do paciente, inclusive auxiliando no reconhecimento de proliferação, diferenciação e disseminação a nível celular quando relacionado a tumores. (YAN, et al.; 2018; ZHAO, et al.; 2014)

O segundo grupo de aplicação está relacionado à impressão de implantes não bioativos, como os implantes utilizados na odontologia e ortopedia. A impressão de próteses articulares auxiliaram no projeto e desenvolvimento de próteses de acordo com a morfologia óssea afetada, por osteossarcoma por exemplo, apresentando resultados satisfatórios durante operações de salvamento de membros,

proporcionando uma excelente função motora com poucas complicações (GALASSO, et al., 2018; WINDER, et al., 1999).

A impressão de *arcabouços* está classificada como o terceiro grupo de aplicação da manufatura aditiva na medicina. A impressão de arcabouços corresponde a construção de um arcabouço (tradução direta de *scaffold*), biodegradável ou não, com capacidade de semear as células locais proporcionando uma microarquitetura biomimética semelhante ao tecido. Os componentes impressos induzem a proliferação celular na área a ser reparada. Os suportes impressos devem reagir com o tecido promovendo a regeneração tecidual após a implantação do componente (COHEN, et al.; 2018; CUI, et al.; 2012; YAN, et al., 2018).

Thomas Boland, da Clemson University, USA, propôs no ano 2000 um conceito chamado de “impressão de células e órgãos”, o qual representava a origem da bioimpressão 3D de tecnologia moderna. Segundo o conceito apresentado, o tecido contaria com função fisiológica formada a partir da impressão de vários materiais, tinta biológica contendo substância celular, fatores de crescimento e componentes nutricionais. Existem diversos fatores que dificultam a impressão de tecidos e órgãos, entre eles se destaca a impressão da ampla e detalhada rede vascular presente em cada órgão. Os casos de sucesso na impressão de órgãos inclui a substituição de pele, desenvolvimento de uma orelha biônica que possui um melhor a percepção auditiva de frequências de rádio que o ouvido humano e uma traqueia artificial desenvolvida para uma criança que nasceu com uma alteração anatômica (MORRISON, et al.; 2015; MANNOOR, et al.; 2013; MICHAEL, et al.; 2013).

A utilização de polímeros na impressão de arcabouços, órgãos e tecidos é positivamente discutida por conta da sua capacidade de adesão e proliferação celular, além de excelente compatibilidade. Para o desenvolvimento de arcabouços, a utilização de quitosana, colágeno e fibrina é altamente recomendada. Uma das principais dificuldades na utilização de componentes impressos para desenvolvimento de arcabouços seria o controle de proliferação bacteriana. Por conta disso, pesquisadores desenvolveram resinas compostas com ação antimicrobiana, capazes de matar bactérias sem danificar as células humanas. Esse método de impressão além, de ser utilizado também para obturações dentárias, pode ser transferido para

aplicações não médicas, como embalagens para alimentos e fabricação de brinquedos para crianças (XU, et al.; 2013; YUE, et al.; 2015).

Materiais como fosfato tricálcico (TCP) e hidroxiapatita (HA) são materiais cerâmicos amplamente utilizados para reconstrução e reparação articular, assim como em implantes dentários, devido a suas características físico-químicas estáveis, biocompatibilidade e osteocondutividade. Outro fator importante e valioso nos cerâmicos é em relação a sua facilidade de controle quanto à forma e tamanho, bem como a possibilidade de coloração durante a impressão (PISTONE, et al.; 2017; YAN, et al.; 2018).

Materiais metálicos aplicados a impressão 3D apresentam uma grande vantagem na área médica, os quais tendem a ter menor tamanho de grão, resultando em um melhor desempenho mecânico. Suas aplicações estão relacionadas a áreas odontológicas e ortopédicas, utilizando-se geralmente de ligas aço inoxidável, ligas de cromo-cobalto, ligas de tântalo e ligas de titânio como material a ser processado via MA. Os materiais metálicos apresentam baixa complexidade de design, além da possibilidade melhorias através da engenharia de superfície. (WANG, et al.; 2016; FISCHER, et al.; 2016).

2.1.9.1 Desenvolvimento de Prótese Coxofemoral através da Manufatura Aditiva

A displasia coxofemoral é caracterizada como um distúrbio no desenvolvimento articular do quadril, afetando tanto animais quanto humanos. Tal condição está associada a dores no quadril, limitações funcionais e, possivelmente, osteoartrite secundária (PASCUAL-GARRIDO, et al., 2017).

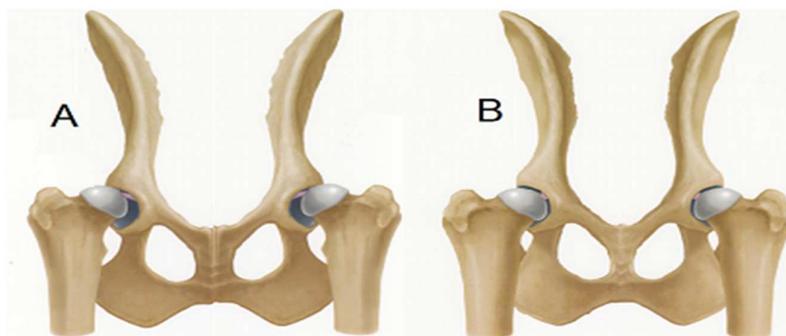
Em humanos, a displasia coxofemoral afeta 1% dos nascidos no mundo, sendo considerada a causa mais comum de artrite no quadril em mulheres com menos de quarenta anos de idade. A patologia mencionada representa, também, a causa principal das substituições totais de quadril, nos Estados Unidos da América, em 10% dos casos (SHAW & SEGAL, 2016).

Os cães, assim como os humanos, são naturalmente propensos ao desenvolvimento de displasia coxofemoral, com possibilidade de progressão para um quadro mais avançado, conhecido por osteoartrite. Diversos fatores, como

fisiopatologia e parâmetros de diagnóstico, tornam o cão um modelo animal para estudos terapêuticos da displasia coxofemoral em humanos (RISER, 1975).

A displasia coxofemoral, quando persistente, induz à luxação ou subluxação progressiva da cabeça femoral, conforme ilustrado na figura 15. A articulação coxofemoral é dependente da relação dinâmica entre fêmur (cabeça femoral) e acetábulo (quadril). Qualquer interferência que prejudique o contato adequado entre o acetábulo e a cabeça coxofemoral será, possivelmente, capaz de proporcionar uma displasia coxofemoral. Desta forma, o desenvolvimento de um acetábulo raso poderá ocasionar o deslizamento da cabeça do fêmur, para dentro e para fora, do acetábulo. A luxação ocorre quando a cabeça do fêmur desliza completamente para fora da fossa acetabular. Por outro lado, a subluxação acontece quando se observa tal movimento, porém com menor magnitude, não ocorrendo o total desprendimento do conjunto ósseo. Toda essa folga articular causada pela luxação coxofemoral acarretará, muito provavelmente, na diminuição da área de suporte de peso corporal e, conseqüentemente, no aumento da tensão de cisalhamento, resultando em artrite degenerativa e dor (LOVE, et al., 1980; WITTE, 2019).

Figura 15: Imagem (A) anatomia de um cão com displasia coxofemoral
Imagem (B) anatomia de um cão sem displasia coxofemoral.



Fonte: Autor, 2022.

A displasia coxofemoral, em cães, é considerada uma alteração poligênica e multifatorial, sendo associada com fatores ambientais, excesso de peso e genética. Seu diagnóstico é realizado através de exames clínicos veterinários e imagem radiográfica (PASCUAL-GARRIDO, et al., 2017; TODHUNTER, et al., 2003).

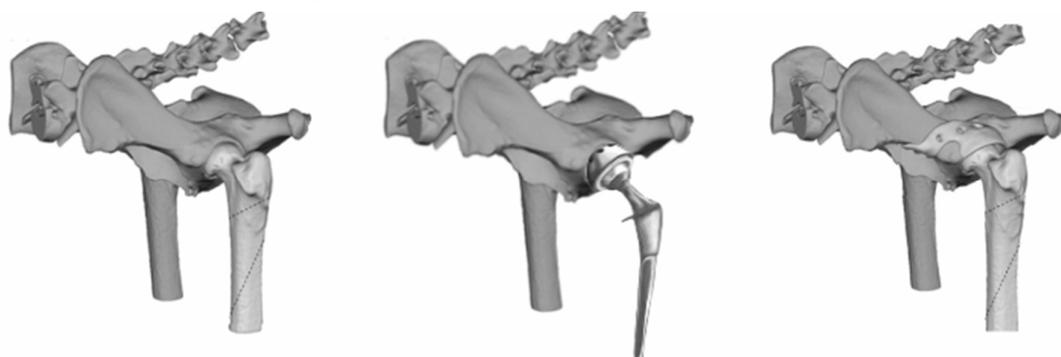
Diversas formas de tratamento são descritas pela comunidade científica, dentre elas está o método conservativo. Tal método, que pode ser iniciado em cães jovens, associa métodos não invasivos com a restrição de exercícios físicos intensos, analgésicos e controle de peso corporal. O tratamento cirúrgico compreende várias técnicas, paliativas ou não, dentre as quais pode-se citar a mais discutida atualmente, a substituição total do quadril. Sendo considerado um procedimento de resgate, a substituição total do quadril é indicada para os casos mais avançados de displasia coxofemoral, realizando-se o implante do acetábulo e parte do fêmur, de forma cimentada ou não, para substituição do quadril displásico. Além de um profissional com alta carga de experiências, face a complexidade da técnica cirúrgica, é necessário levar em consideração diversos outros fatores ao se utilizar a técnica de total substituição do quadril. A possibilidade de soltura no implante pode ocorrer, juntamente, com a formação de granulomas. (MATTHEW, et al., 2003).

Outro procedimento considerado como tratamento cirúrgico para displasia coxofemoral é denominado “*Shelf Arthroplasty*”. Trata-se da utilização de arcabouço para proporcionar uma inclinação ao acetábulo, objetivando o impedimento da migração da cabeça femoral para fora do acetábulo. A técnica é um procedimento seguro, oferecendo melhoria nos sintomas clínicos da displasia coxofemoral. Foi descrita, em um primeiro momento, pela medicina humana por König em 1891, passando por aprimoramentos com o passar dos anos. A técnica permite a prevenção da ação das forças de cisalhamento, baseando-se na estabilização da cabeça femoral na fossa acetabular, permitindo a distribuição uniforme da pressão articular (LOVE, et al., 1980; KONIG, 1891; FAWZY, et al. 2005).

Como discutido anteriormente, há diversos materiais sendo estudados para o desenvolvimento de arcabouços atualmente. Tal técnica está em amplo desenvolvimento e aprimoramento. Os arcabouços permitem uma proliferação celular significativa, podendo ser absorvido ou não pelo organismo. A simplicidade do procedimento cirúrgico da aplicação do arcabouço quando comparado a substituição total do quadril, a possibilidade de utilização de materiais polímeros com a utilização de impressoras MEX, a capacidade de produção e impressão no local da cirurgia, a possibilidade de um produto personalizado e conseqüentemente mais eficiência na cadeia logística são considerados pontos importantes no estudo de novas próteses e

materiais aplicáveis na medicina veterinária e conseqüentemente na medicina humana. A imagem a seguir, figura 12, apresenta uma comparação entre um cão sem próteses, um cão com substituição total de quadril e um cão com prótese do tipo arcabouço. É possível observar que a substituição total do quadril altera de forma significativa a anatomia, enquanto a prótese tipo arcabouço requer pouca modificação anatômica, resultando em uma maior facilidade na implantação da prótese.

Figura 16: Comparação entre uma anatomia coxofemoral canina sem uso de próteses (A), anatomia coxofemoral canina modificada para substituição total do quadril (B) e anatomia coxofemoral canina com prótese tipo arcabouço (C). As figuras B e C são consideradas trata



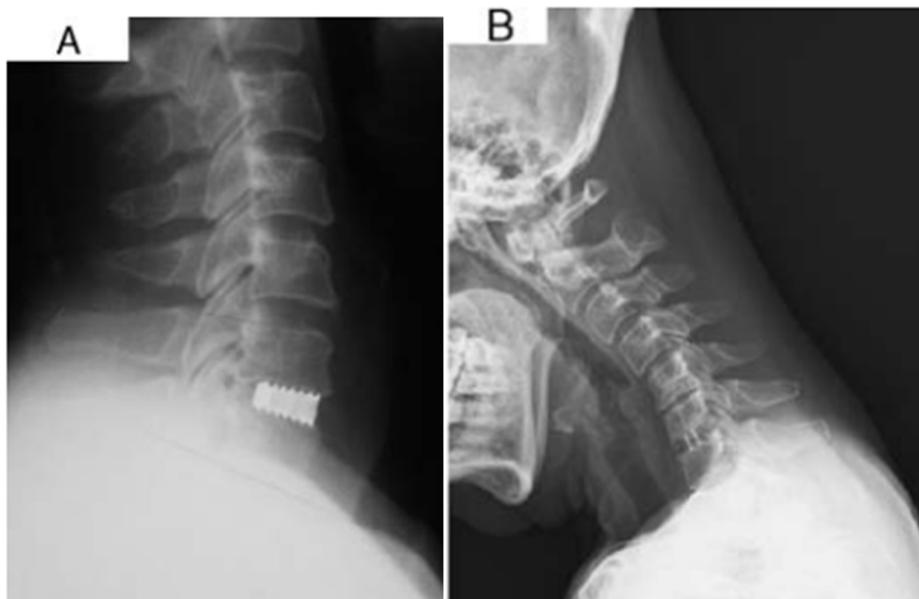
Fonte: Adaptado de WILLEMSSEN et al., (2021)

2.1.10 Comparação entre PEEK e Ti no desenvolvimento de próteses

O PEEK é um material termoplástico polimérico que foi introduzido, inicialmente, na odontologia em 1978. Nos dias de hoje é um dos materiais mais comuns utilizados na ortopedia de suporte de carga. O uso PEEK, em comparação ao titânio, oferece certas vantagens. Uma delas é o fato do PEEK ter baixa translucência nas radiografias, ou seja, possui uma baixa visibilidade nas imagens obtidas pelo referido exame. O PEEK tende a ser um excelente material base para produção de arcabouços, em comparação ao Titânio, pois é possível observar a evolução da cobertura acetabular sem a necessidade de retirar a prótese, conforme evidenciado na figura 17. Porém, tal característica pode se traduzir também em uma desvantagem, pois não se pode observar falhas no implante propriamente dito. O titânio, por sua vez, quando radiografado, apresenta-se radiopaco, impossibilitando a observação das

regiões ao redor da prótese, além de dificultar a realização de outros exames de ressonância magnética (MALO, et al., 2018; TORSTRICK, et al., 2018)

Figura 17: Translucência de radiografias cervicais com uso de prótese de Ti (A) e PEEK (B)



Fonte: Adaptado de Niu, et al., (2010)

Em relação a estudos microbiológicos, KRATZIG, et al., (2021) descobriram que o titânio e o PEEK apresentam similaridade quanto à probabilidade de infecção bacteriana. É possível observar uma maior resistência ao desenvolvimento de *Staphylococcus* nas próteses de titânio e uma menor probabilidade de infecção pela bactéria *E. coli* nas próteses de PEEK, até mesmo as próteses porosas, que por sua natureza geométrica poderia ser propícia a adesão e proliferação bacteriana.

Em uma revisão sistemática realizada por MISHRA & CHOWDHARY (2018) utilizando mais de 150 artigos, os pesquisadores avaliaram o uso de implantes de PEEK como substituto do Ti na odontologia. Os resultados apresentaram o PEEK como material de alta adesão celular, proliferação e biocompatibilidade. Os biofilmes formados foram menores ou iguais aos observados no titânio e na zircônia. Também foi constatado que o PEEK apresenta uma menor resistência ao desgaste quando comparado ao titânio, concluindo que o PEEK seria considerável opção para

preservação da estabilidade dos tecidos moles, altura óssea e biocompatibilidade quando comparado ao Titânio.

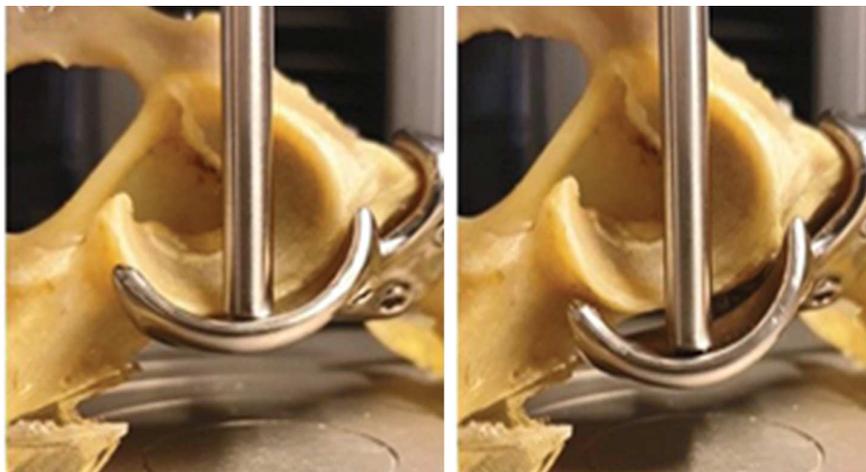
Um estudo realizado por TORSTRICK, et al., (2018) foi capaz de comparar o uso de PEEK poroso, PEEK liso e PEEK revestido com Titânio em implantes ortopédicos. As análises ocorreram *in vitro* e *in vivo*. O PEEK poroso foi associado a uma maior osseointegração *in vivo* quando comparado ao PEEK liso e PEEK revestido com titânio. Também foi observada uma maior facilidade de crescimento ósseo *in vitro*, destacando o PEEK poroso como tendo uma melhor interface osso-implante em comparação ao titânio. Os autores destacam que nem todos os implantes de PEEK fornecem uma resposta fibrosa, em vez disso, os dados fornecidos afirmam que a estrutura da superfície desempenha um papel importante na composição do implante. Os autores concluem que uma característica macro porosa fornece uma ósseo-integração funcional melhorada em comparação às superfícies lisas e microporosas.

Outro estudo realizado por HORN, et al., (2021) que avaliou o uso de implantes, obtidos por manufatura aditiva, como PEEK liso, titânio sólido e titânio poroso. O último, por sua vez, resultou em maior crescimento ósseo total. Desta forma, o titânio poroso apresenta melhor desempenho quando comparado ao PEEK liso e ao titânio sólido. Esse estudo vai de acordo com os dados coletados por TORSTRICK, et al., (2018) pois ambos identificaram uma característica superficial importante e não especificamente o material. O estudo de Torstrick considerou o PEEK poroso mais eficiente quando comparado aos outros materiais. O estudo publicado por Horn apresentou melhores resultados com o Titânio poroso. Evidencia-se, pois, que não somente os materiais base de fabricação são importantes para a osso-integração, mas também as características superficiais.

Um estudo, publicado por ZHAO & LIANG (2022) analisou diferentes tipos de materiais para a impressão 3D de arcabouços. Foi observado que PEEK poroso apresenta boa biocompatibilidade, proliferação e diferenciação osteogênica, indo de acordo com os resultados encontrados por TORSTRICK, et al., (2018). O material é capaz de promover o potencial de crescimento ósseo e perfusão. Quando comparado ao titânio, os autores concluem que o PEEK possui módulo de elasticidade e resistência mecânica mais próximos do osso natural, reduzindo sensivelmente as chances de afrouxamento do implante ou sua falha.

WILLEMSSEN, et al., (2021) desenvolveu uma prótese de titânio pré-planejada, ou seja, específica para cada cão com displasia coxofemoral, utilizado como amostra. O estudo utilizou três cadáveres de cães com displasia coxofemoral. Os implantes foram desenhados a partir de imagens obtidas por tomografia computadorizada e finalmente projetada utilizando um software para impressão 3D. O intuito dessa prótese, segundo os autores, foi desenvolver algo capaz de aumentar a borda acetabular. Em cães com displasia coxofemoral a borda acetabular é rasa, favorecendo o deslocamento da cabeça femoral. A prótese tem a capacidade de estender a borda acetabular prevenindo o deslocamento da cabeça femoral. O tamanho da borda foi definido conforme o grau de displasia de cada cão. Entre os testes realizados, o primeiro achado foi em relação a desagregação. O primeiro sinal de falha da prótese foi uma queda na pressão devido ao deslizamento da interface parafuso-osso, conforme observado na figura 18.

Figura 18: Imagem apresentando uma prótese aplicada na articulação coxofemoral de um cão. A prótese aderida ao osso e em seguida apresentando deslocamento do implante por falha na interface osso-parafuso.



Fonte: Adaptado de WILLEMSSEN, et al., (2021)

Dando continuidade a linha de investigação, já no ano seguinte WILLEMSSEN, et al., (2022) testou a prótese anteriormente desenvolvida em três cães vivos, avaliando o pós-operatório durante 6 semanas. Durante esse tempo de acompanhamento não houve falha ou afrouxamento do parafuso. Após as 6 semanas,

as articulações foram avaliadas apenas histopatologicamente, sem uma posterior avaliação mecânica. Não foi possível confirmar o crescimento exacerbado do osso a longo prazo, visto que foram acompanhados apenas por 6 semanas.

2.2 DISCUSSÃO

Com base na revisão bibliográfica realizada, é viável propor o desenvolvimento de uma prótese a base de PEEK para displasia coxofemoral em cães. A utilização da prótese tipo arcabouço deixou claro ser uma eficaz solução cirúrgica, mais facilmente aplicada que as outras cirurgias utilizadas atualmente. Outro ponto interessante é que uma prótese, do tipo arcabouço, pode se impressa em lotes individuais, no tamanho personalizado mais adequado para cada paciente, facilitando a aderência osso-prótese. O projeto personalizado provem da captação de imagens em radiografias e tomografia computadorizada, posteriormente avaliadas e adaptadas a partir de software CAD e, finalmente, produzidas por manufatura aditiva. A possibilidade de impressão rápida, no mesmo local de acompanhamento clínico do paciente, também coloca a prótese tipo arcabouço em vantagem. Ainda em relação ao procedimento clínico e cirúrgico, a utilização da prótese do tipo arcabouço baseada em PEEK, apresenta a vantagem de ser avaliada detalhadamente após o procedimento cirúrgico, através de exames de imagem como radiografias e tomografias computadorizadas. Por se tratar de uma cirurgia menos invasiva, ficou evidente uma menor probabilidade de fraturas ósseas e rejeição do implante, quando comparado com a substituição total de quadril, prática cirúrgica mais utilizada atualmente.

Em relação à aderência osso-prótese é possível afirmar que o PEEK apresenta boa osteocondutividade quando impresso com superfície rugosa, porém, necessita uma avaliação quanto ao crescimento ósseo exacerbado e possíveis danos. Em relação ao módulo de elasticidade, é evidenciado que o PEEK apresenta valor intermediário aos módulos elásticos do osso esponjoso e do osso cortical, conforme ilustrado no gráfico 1. Por outro lado, o titânio apresenta um módulo de elasticidade quase três vezes maior do que o osso cortical. Desta forma, o PEEK tende a uma

menor possibilidade de fratura óssea e frouidão osso-prótese reduzindo à probabilidade de falha. (SYNC MEDICAL: ETHOS SPINE, 2010).

Gráfico 1: Comparação do módulo de elasticidade do PEEK (GPa) em relação ao osso esponjoso, osso cortical, titânio e aço inoxidável.



Fonte: SYNC MEDICAL: ETHOS SPINE®, (2010)

3. CONCLUSÃO

Após analisar os dados apresentados pela bibliografia pesquisada, o projeto de pesquisa e desenvolvimento de uma prótese, do tipo arcabouço baseada em PEEK e obtida por MEX, demonstrou ser viável, mais eficiente e seguro quando comparado ao titânio processado por SLS. Uma menor cadeia logística, tecnologia simplificada, horizontalização de produção resultando em um menor consumo energético coloca o PEEK processado via MEX na frente do titânio obtido via SLS. O emprego de arcabouços apresenta muitas vantagens quando comparada às técnicas mais utilizadas na atualidade, onde a menor magnitude da cirurgia se destaca, resultando em um período pós-operatório menor, logo, com menos inconvenientes ao paciente e mais qualidade de vida. A possibilidade de obtenção e próteses personalizadas *in loco* possibilita uma maior agilidade no tratamento, dando eficiência ao processo, é uma característica presente tanto no emprego de SLS quanto de MEX, porém este último, tem um estimado custo inicial menos. A utilização do PEEK traz muitas vantagens em relação ao titânio, como maior semelhança às propriedades físicas do osso, menor toxicidade e investimento inicial menor. Por estes, o PEEK desponta como um promissor material de amplo emprego na medicina, odontologia e veterinária. Por sua vez, o PEEK possui diversas variações comerciais, cada qual com suas próprias características. Para se determinar especificamente qual variante do PEEK aplicável ao projeto deve-se conhecer, com clareza, as solicitações mecânicas na região coxofemoral, ficando como uma sugestão para futuros trabalhos acadêmicos. A tecnologia de manufatura aditiva, por muitos considerada o futuro, já está presente nas mais diversas áreas. Substituir os processos antigos por MA, além das possibilidades já destacadas, tem potencial para diminuir o gasto energético em toda a cadeia logística de produtos, tornando-os mais limpos. Levar a possibilidade de fabricação de próteses no local e na hora em que se são necessárias, além de uma importante melhora nos aspectos médicos, possibilita a realização de procedimentos cirúrgicos em locais de difícil acesso.

Desta forma, ficaram evidenciadas as vantagens do PEEK em relação ao titânio, assim como do MEX em relação ao SLS, quando considerada a produção de próteses do tipo arcabouço. Descentralização de produção e um consumo energético mais eficiente na cadeia de produção resultam em um produto final de custo reduzido

e com menor emissão de carbono. Sendo assim, ficou claro tratar-se de um meio, para correção do problema exposto, mais responsável ambientalmente, ampliando seu acesso a uma faixa menor de renda, com uma necessidade maior de pulverização de conhecimento devido a descentralização de produção e potencialmente criando mais empregos, possibilitando um impacto social muito positivo.

As contundentes evidências, anteriormente apresentadas, cristalizam uma base sólida para a continuidade da pesquisa e desenvolvimento para o caso exposto, onde um importante passo foi dado. Mais estudos serão necessários para um melhor entendimento quanto as solicitações mecânicas, dinâmicas e estáticas, da articulação coxofemoral buscando dados acerca das resistências necessárias aos esforços mecânicos, possibilitando o dimensionamento geométrico do produto, assim como uma definição mais precisa do tipo de PEEK mais apropriado para o caso. Posteriormente, deverão ser realizados testes de aplicação em cadáveres de cães objetivando o comportamento mecânico prático do componente e, como última etapa, aplicação em pacientes vivos para validação da aplicabilidade da tecnologia no ambiente de uso. Embora a impressão de PEEK via MEX seja relativamente mais simples quando comparada ao titânio obtido via SLS, ainda apresenta grandes desafios tecnológicos que ainda necessitam de maior aprofundamento. Tais estudos ficam como sugestões para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- AHN, S. H.; MONTERO, M.; ODELL, D.; ROUNDY, S.; WRIGHT, P. K. **Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS**. Rapid Prototype. J. Vol. 8. P. 248-257. 2002.
- AHRENS, C. H.; VOLPATO, N.; FERREIRA, C. V.; GÜNTHER, P.; CARVALHO, J.; SANTOS, J. R. L.; SILVA, J. V. **Prototipagem rápida: Tecnologia e aplicações**. Primeira Edição. São Paulo: Blücher, 2007.
- ANDRADE, T. **Propriedades tribológicas do PEEK no ambiente lubrificado com óleo**. 174 p. Tese apresentada para à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia MEtalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2017.
- ANITHA, R.; ARUNACHALAM, S.; RADHAKRISHNAN, P. **Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modelling**. Journal of Materials Processing Technology. V 118. P. 385–388, 2001.
- ATTWOOD, T. E., et al. **Synthesis and properties of polyaryletherketones**. Polymer, p. 1096-1103, 1981.
- BAGARIA, V.; BHANSALI, R.; PAWAR, P. **3D printing-creating a blueprint for the future of orthopedics: current concept review and the road ahead!** J. Clin. Orthop. Trauma.n Vol. 9. P.. 207-212, 2018.
- BANERJEE, D. & WILLIAMS, J. C. **Perspectives on titanium science and technology**. Acta Mater. Vol. 61. P. 844–879. 2013.
- BANERJEE, R.; NAG, S.; STECHSCHULTE, J.; FRASER, H. L. **Strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta and Ti-Mo-Zr-Fe orthopaedic alloys**. Biomaterials. Vol. 25. P. 3413–3419. 2004.
- BASGUL, C.; YU, T.; MACDONALD, D. W.; SISKEY, R.; MARCOLONGO, M.; KURTZ, S. M. **Structure-property relationships for 3D-printed PEEK intervertebral lumbar cages produced using fused filament fabrication**. J. Mater. Res. Vol. 33. P. 2040-2050. 2018.
- BEAL, V. E. **FABRICATION OF FUNCTIONAL GRADIENTS BETWEEN TOOL STEEL AND COPPER PARTS BY SELECTIVE LASER FUSION USING A HIGH POWER Nd:YAG PULSED LASER BEAM TO INJECTION MOLDS APPLICATIONS**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- BEAMAN J.J; DECKARD C. R. **Selective laser sintering with assisted powder handling**. US Patents No. 4938816. 1980.
- BELLINI, A.; GÜÇERI, S. **Mechanical characterization of parts fabricated using fused deposition modeling**. Rapid Prototyping Journal. Vol. 9. P. 252-264, 2003.

BERETTA, S.; ROMANO, S. **A comparison of fatigue strength sensitivity to defects for materials manufactured by AM or traditional process.** Int. J. Fatigue. Vol. 94. P. 178-191. 2017.

BHUSNURE, O. G.; GHOLVE, V. S.; SUGAVE, B. K.; DONGRE, R. C.; GORE, S. A.; GIRAM, P. S. **3D printing & pharmaceutical manufacturing: opportunities and challenges.** Int. J. Bioassays. Vol. 5. P.. 4723. 2016.

BRISCOE, B. J.; SINHA, J. K.; (CAPÍTULO 1). Em: FRIEDRICH, K.; SCHLARB, A. K., editores. **Tribology of Polymeric Nanocomposites: Friction and Wear of Bulk Materials and Coatings.** 1. ed. Oxford: Elsevier B. V., 2008.

CALLISTER, J. R.; WILLIAM, D; RETHWISCH; DAVID, G. **Ciência e Engenharia de Materiais - uma introdução.** 9ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CAMPBELL, T. et. al. **Strategic Foresight Report.** European Commission. Washington. 2012.

CARNEIRO, O. S.; SILVA, A. F.; GOMES, R. **Fused deposition modeling with polypropylene.** Materials & Design, v. 83, p. 768–776, 2015.

CHACÓN, J. M. et al. **Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection.** Materials & Design, p. 1–23, 2017.

CHEN, Y. J.; FRITH, J. E.; MANSHADI, A. D.; ATTAR, H.; KENT, M.; SORO, N. D. M.; BIRMINGHAM, M. J.; DARGUSCH, M. S. **Mechanical properties and biocompatibility of porous titanium scaffolds for bone tissue engineering.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. Vol. 75. 2017.

CHOI, W.J.; HWANG, K.S.; KWON, H.J.; LEE, C.; KIM, C.H.; KIM, T.H.; HEO, S.W.; KIM, J.H.; LEE, J.Y. **Rapid development of dual porous poly(lactic acid) foam using fused deposition modeling (FDM) 3D printing for medical scaffold application.** Mater. Sci. Eng. C. Vol. 110. 2020,

COHEN, D. L.; LIPTON, J. I.; BONASSAR, L. J.; LIPSON, H. **Additive manufacturing for in situ repair of osteochondral defects.** Biofabrication. Vol 2. 2010.

COMELLI, C. A. **Contribuição para a fabricação de FGM à base de Fe-Sn-Ag obtido pelo processo de SLM.** 144p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2017.

COMELLI, C. A.; Y, NAN.; DAVIES, R.; POL, H.; GHITA, O. **Material extrusion thermal model mapped across polyetheretherketone isothermal and continuous cooling transformation charts**, Additive Manufacturing, Volume 59, Part A, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103129>.

COSTA, B. C. **Efeitos da exposição de produtos de desgaste de implantes de titânio a células do tecido ósseo**. 180f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2018.

CUI, X.; BREITENKAMP, K.; FINN, M. G.; LOTZ, M.; D'LIMA, D. D. **Direct human cartilage repair using three-dimensional bioprinting technology**. Tissue Eng Part A. Vol. 18. pag. 1304-1312. 2012.

DANI, T. V et al. **Multi objective optimization of built orientation for rapid prototyping of connecting rod**. International Journal of scientific research and manafgement, v. 1, n. 1, p. 13–18, 2013.

DE SOUZA, M. et al. **Growth and electrochemical stability of self-organized TiO₂ nanotubes on Ti-2 grade and orthopedic Ti6Al4V alloy for biomedical application**. MATÉRIA. V. 19. P. 53-60. 2014

DIZON, J. R. C.; ESPERA, A. H.; CHEN, Q.; ADVINCULA, R. C. **Mechanical characterization of 3D-printed polymers**. Addit. Manuf., 20 (2018), pp. 44-67, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.002>

DONG, H. et al. **Surface engineering of light alloys**. Woodhead Publishing Limited, 2010.

DUSTRE INDUSTRIAL®. **Titânio**. Disponível em: <https://dustre.com.br/produtos-ligas-especiais/titania/> acessado em 31/07/2022.

EGUSA, H.; KO, N.; SHIMAZU, T.; YATANI, H. **Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: a clinical report**. The Journal of prosthetic denistry, v. 100, n. 5, p. 344-7, 2008.

ESHKALAK, S. K.; GHOMI, E. R.; DAI, Y.; CHOUDHURY, D.; RAMAKRISHNA, S. **The role of three-dimensional printing in healthcare and medicine**. Materials & Design, V. 194. 2020.

FAWZY, E.; MANDELLOS, G.; STEIGER, R.; MCLARDY-SMITH, P.; BENSON, M. K. D.; MURRAY, D. **Is there a place for shelf acetabuloplasty in the management of adult acetabular dysplasia?** The Journal of Bone and Joint Surgery. British volume. Vol. 87-B, No. 9. 2005.

FISCHER, M.; JOGUET, D.; ROBIN, G.; PELTIER, L.; LAHEURTE, P. **In situ elaboration of a binary Ti-26Nb alloy by selective laser melting of elemental titanium and niobium mixed powders**. Materials Science Engineering C. Vol. 62. pag. 852-859. 2016.

- FOZ, J. C.; MOYLAN, S. P.; LANE, B. M. **Effect of process parameters on the surface roughness of overhanging structures in laser powder bed fusion additive manufacturing.** Procedia CIRP. Vol. 45. P. 131-134. 2016.
- GALASSO, O.; MARICONDA, M.; BRANDO, A.; IANNO, B. **Disassembly of a distal femur modular prosthesis after tumor resection.** J Arthroplasty. Vol. 25. 2010.
- GAO, W. et. al. **The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering.** CAD Computer Aided Design, v. 69, p. 65-89, 2015.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASAKAMANI, R.; GOGIA, A. K. **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review.** Prog. Mater. Sci. 54, 397–425 (2009).
- GHESHLANGI, Z. N.; RIAZI, G. H.; AHMANDIAN, S.; GHAFARI, M.; MAHINPOUR, R. **Toxicity and interaction of titanium dioxide nanoparticles with microtubule protein.** Acta Biochim Biophys Sin. Vol. 40. P. 777-782. 2008.
- GOVAERT, L. E.; van der VEGT, A. K. **Polymeren, van keten tot kunstof,** ISBM 90-407-2388-5, 1999.
- GROLL, J.; BOLAND, T.; BLUNK, T.; BURDICK, J. A.; CHO, D. W.; DALTON, P. D.; DERBY, B.; FORGACS, G.; LI, Q.; MIRONOV, V. A.; MORONI, L.; NAKAMURA, M.; SHU, W.; TAKEUCHI, S.; VOZZI, G.; WOODFIELD, T. B. F.; XU, T.; YOO, J. J. MALDA, J. **Biofabrication: Reappraising the definition of an evolving field.** Biofabrication, VOL. 8. 2016.
- GRUBE, W. L.; GAY, J. G. **Metallurgical transactions.** 9A, 1421, 1978.
- HALEM, A.; JAVAID, M.; VAISH, A.; VAISHYA, R. **Three-Dimensional-Printed Polyether Ether Ketone Implants for Orthopedics.** Indian J Orthop. 2019.
- Ho, W. F.; Ju, C. P.; Lin, J. H. C. **Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys.** Biomaterials. Vol. 20. P. 2115–2122. 1999..
- HONIGMANN, P.; SHARMA, N.; OKOLO, B.; POPP, U.; MSALLEM, B.; THIERINGER, F. M. **Patient-specific surgical implants made of 3D printed PEEK: material, technology, and scope of surgical application.** Biomed. Res. Int., 2018 (2018).
- HONGYUN, M.; SOUNAN, A.; ZHOU, J.; YUAN, Q.; LIU, L.; XIAOMING, Z.; LOU, Z.; CHUNCHENG, Y.; DICHAN, L.; ZHANG, Y. G. **PEEL (Polyether-ether-ketone) and its composite materials in orthopedic implantation.** Arabian Journal of Chemistry. Vol. 14. 2021.

HORN, M. R. V.; BEARD, R.; WANG, W.; CUNNINGHAM, B. W.; MULLINIX, K. P.; ALLALL, M.; BUCKLEN, B. S. **Comparison of 3D-printed Titanium-Alloy, Standard Titanium-Alloy, and PEEK Interbody Spacers in an Ovine Model.** The Spine Journal. 2021.

IBEH, C. C. **Thermoplastic Materials - Properties, Manufacturing Methods, and Applications.** [S.l.]: Taylor & Francis, 2011.

INCOMPLAST® **Propriedades físicas do PEEK,** 2022.

<https://incomplast.com.br/peek/#:~:text=As%20condi%C3%A7%C3%B5es%20de%20processamento%20usadas,fus%C3%A3o%20em%20343%C2%B0C>. acessado em 01/08/2022.

ISO/ASTM 52900, **Additive manufacturing — General principles — Terminology,** Second edition, 2021.

ISOPLAST® <https://isolaplast.com.br/produto/peek/> Acessado em 01/08/2022.

IUPAC. **Periodic Table of Elements.** Disponível em: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> acessado em 31/07/2022.

JAKUS, A. E. **An Introduction to 3D Printing-Past, Present and Future Promise.** Elsevier Inx. 2019.

JONES, D. P.; LEACH, D. C.; MOORE, D. R. **Mechanical properties of poly(ether-etherketone) for engineering application.** POLYMER. v. 26, p. 1385-1395, 1985.

KJAR, A.; HUANG, Y. **Application of micro-scale 3D printing in pharmaceuticals** **Pharmaceutics.** Vol. 11. P. 390 2019..

KODYM, O.; KUBAC, L. **The impact of 3D printing technology on supply chain.** MATEC Web Conf. Vol. 134, P. 1-8, 2017.

KOIKE, H.; KIDA, K.; SANTOS, E. C.; ROZWADOWSKA, J.; KASHIMA, Y.; KANEMATSU, K. **Self-lubrication of PEEK polymer bearings in rolling contact fatigue under radial loads.** TRIBOLOGY INTERNATIONAL. v. 49, p. 30-38, 2012.

KONIG, F. **Osteoplastische behandlung der kongenitalen hueftgelensluxation (mit demonstration eines pareparates).** Verh Dtsch Ges Chir, 1891.

KRATZIG, T.; MENDE, K. C.; MOHME, M.; KROGE, S. V.; STRANGENBERG, M.; DREIMANN, M.; WESTPHAL, M.; WEISSELBERG, S.; EICKER, S. O. **Bacterial adhesion characteristics on implant materials for intervertebral cages: titanium or PEEK for spinal infections?** European Spine Journal. 2021.

KRUTH, J. P. et al. **Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting.** Rapid Prototyping Journal. V. 11. P. 26–36. 2005.

KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T. **Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials.** Mater. Sci. Eng. Vol.243. P.244–249. 1998.

KURTZ, S. M. **Peek biomaterials handbook.** Elsevier Science, 2019.

LANZOTTI, A. et al. **The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer.** Rapid Prototyping Journal, V. 21. P. 604–617, 2015.

LI, Q.; ZHAO, W.; LI, Y.; YANG, W.; WANG, G. **Flexural properties and fracture behavior of CF PEEK in orthogonal building orientation by FDM: Microstructure and mechanism.** Polymers. Basel. Vol. 11. 2019.

LI, X.; XU, X.; ZHAN, Z.; SCHLEUSENER, H. J. **Apoptosis induced by titanium dioxide nanoparticles in cultured murine microglia N9 cells.** Chin Sci Bull. Vol. 54. P.3830–3836. 2009.

LIGON S. C.; LISKA, R.; STAMPFL, J.; GURR, M.; R. MÜLHAUPT, R. **Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing.** Chem. Vol.117. P. 10212-10290, 2017.

LINDBERG, A.; ALFTHAN, J.; PETTERSON, H; FLODBERG, G.; YANG, L. **Mechanical performance of polymer powder bed fused objects - FEM simulation and verification.** Additive Manufacturing. Vol. 24. 2018.

LIU, H.; CHENG, X., YANG, X. H., ZHENG, G. M., GUO, Q. J. **Experimental study on parameters of 3D printing process for PEEK materials.** IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. Vol 504. 2019.

LONG, M.; RACK, H. J. **Titanium alloys in total joint replacement materials science perspective.** Biomaterial. Vol. 19. P. 1621-1639. 1998.

LONG, T. C.; TAJUBA, J.; SAMA, P.; SALEH, N.; SWARTZ, C.; PARKER, J. et al. **Nanosize titanium dioxide stimulates reactive oxygen species in brain microglia and damages neurons in vitro.** *Environ Health Perspect.* Vol. 115. P. 1631-1637. 2007.

LOVE, B. R. T.; STEVENS, P. M.; WILLIAMS, P. F. **A long-term review of shelf arthroplasty.** The Journal of Bone and Joint Surgery. British. Vol. 62. 1980.

LU, Z. P.; FRIDRICH, K. **On sliding friction and wear of PEEK and its composites.** Wear, v. 181-183, p. 624-631, 1995.

MALO, P. A. N.; GUEDES, M. C.; ALMEIDA, R. S. A.; SERENO, N. **Shortterm report of an ongoing prospective cohort study evaluating the outcome of full-arch implantsupported fixed hybrid polyetheretherketone-acrylic resin prostheses and the All-on-Four concept.** Clin Implant Dent Relat Res Vol. 20. P. 692-702. 2018.

MANNOOR, M. S.; JIANG, Z.; JAMES, T.; KONG, Y. L.; MALATESTA, K. A.; SOBOYEJO, W. O. **3D Printed bionic ears.** Nano Lett. Vol. 13. P. 2634-2639. 2013

MARTÍNEZ, J. et. al. **Modelization and structural analysis of FDM parts.** AIP Conference Proceedings, v. 1431, n. 1, p. 842-848, 2012.

MATHEW, E.; DOM, J. LARRENETA, E.; LAMPROU, D. A. **Fused deposition modeling as potential tool for antimicrobial dialysis catheters manufacturing: new trends vs. conventional approaches.** Coatings. Vol. 9. P. 515. 2019.

MATTHEW, P. P.; DYCE, J.; MARVIN, L.; OLMSTEAD. **Extrasosseous cement granuloma associated with total hip replacement in 6 dogs.** Veterinary Surgery 32:80-90, 2003.

MELENKA, G. W. et al. **Evaluation of dimensional accuracy and material properties of the MakerBot 3D desktop printer.** Rapid Prototyping Journal, v. 21, n. 5, p. 618–627, 2015.

MICHAEL, S.; SORG, H.; PECK, C. T.; KOCH, L.; DEIWICK, A.; CHICHKOV, B.; VOGT P.; REIMERS, K. **Tissue engineered skin substitutes created by laser assisted bioprinting form skin-like structures in the dorsal skin fold chamber in mice.** PLoS One. Vol. 8, 2013.

MISHRA, S.; CHOWDHARY, R. **PEEK materials as an alternative to titanium in dental implants: A systematic review.** Systematic Reviews and Meta-Analysis. Wiley. 2018.

MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. **Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects.** Additive Manufacturing. Vol. 3. P. 42-53. 2015.

MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. **Mathematical modeling and FDM process parameters optimization using response surface methodology based on Q-optimal design.** Applied Mathematical Modeling. V. 40, P. 10052–10073. 2016.

MONZÓN, M. D. et. al. **Standardization in additive manufacturing: activities carried out by international organizations and projects.** International Journal of Advanced Manufacturing Technology. V. 76. P. 1111-1121. 2014.

MORRISON, R.; HOLLISTER, S.; NIEDNER, M. F.; MAHANI, M. G.; ALBERT, P. H.; MEHTA, D. K.; OHYE, R. G.; GREEN, G. **Mitigation of tracheobronchomalacia with 3D-printed personalized medical devices in pediatric patients.** Science Translational Medicine. Vol. 7, 2015.

NAGASSA, R. G.; MCMENAMIM, P. G.; ADAMS, J. W., QUAYLE, M. R., ROSENFELD, J. V. **Advanced 3D printed model of middle cerebral artery aneurysms for neurosurgery simulation.** 3D Print. Med. Vol 5. 2019.

NGO, T. D.; KASHANI, A.; IMBALZANO, G.; NGUYEN, K. T. Q.; HUI, D. **Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges.** Compos. Part B Eng. Vol 143. P. 172-196. 2018.

NIDAGUNDI, V. B.; KESHAVAMURTHY, R.; PRAKASH, C. P. S. **Studies on Parametric Optimization for Fused Deposition Modelling Process.** Materials Today: Proceedings. Vol.. 2. P. 1691–1699. 2015.

NIU, C.; LIAO, J. C.; CHEN, W. J.; CHEN, L. H. **Outcomes of Interbody Fusion Cages Used in 1 and 2-levels Anterior Cervical Discectomy and Fusion.** Journal Spinal Disord Tech. Vol. 23. 2010.

NOVAKOVA-MARCINCINOVA, L.; NOVAK-MARCINCIN, J. **Testing of Materials for Rapid Prototyping Fused Deposition Modeling Technology.** World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Industrial and Manufacturing Engineering Vol. 6. 2012.

PARANDOUSH, P.; LIN, D. **A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites.** Compos. Struct. Vol. 182. P. 36-53. 2017

PARK, J. Y.; KIM, H. Y.; KIM, J. H.; KIM, J. H.; KIM, W. C. **Comparison of prosthetic models produced by traditional and additive manufacturing methods.** J. Adv. Prosthodont. Vol. 8. P. 294-302. 2017.

PASCUAL-GARRIDO C.; GUILAK, F.; RAI, F. R.; HARRIS, M. D.; LOPEZ, M.; TODHUNTER, R. J.; CLOHISY J. C. **Canine hip dysplasia: A natural animal model for human developmental dysplasia of the hip.** Journal of Orthopedic Research. V. 36. P. 1807-1817, 2017.

PEREIRA, T.; KENNEDY, J. V.; POTGIETER, J. **A comparison of traditional manufacturing vs additive manufacturing, the bert method for the job.** Procedia Manuf., Elsevier B.2019

PISTONE, A.; IANNAZZO, D.; ESPRO, C., GALVAGNO, S.; TAMPIERI, A. **Tethering of Gly-Arg-Gly-Asp-Ser-Pro-Lys peptideos on Mg-doped hydroxyapatite.** Engineering. Vol. 3. P.. 55-59. 2017.

PRASHANTA, K.; ROGER, F. **Multifuncional properties of 3D printe poly(lactic acid)/graphene nanocomposites by fused deposition modeling.** J. Macromol. Sci. Part a Pure Appl. Chem. Vol. 54. P. 24-29, 2017.

- RAUT, S. et al. **Investigation of the Effect of Built Orientation on Mechanical Properties and Total Cost of FDM Parts**. *Procedia Materials Science*, v. 6, n. 1cmpc, p. 1625–1630, 2014.
- REN, Y.; SIKDER, P.; LIN, B.; BHADURI, S. B. **Microwave assisted coating of bioactive amosphous magnesium phosphate (AMP) on polyetheretherketone (PEEK)**. *Mater. Sci. Eng. C*. Vol 85. P. 107-113, 2018.
- RISER, W. H. **The dog as a model for the study of hip dysplasia. Growth, form, and development of the normal and dysplastic hip joint**. *Vet Pathol* Vol. 12. P.234–334, 1975.
- ROCHA, R. F. V.; ANAMI, L. C.; CAMPOS, T. M. B.; MELO, R. M.; BOTINO, M. A.; SOUZA, R. O. A. **Bonding of the polymer polyetheretherketone (PEEK) to human dentin: effect of surface treatments**. *Braz Dent J*. 2016
- SAGOMONYANTS, K. B.; JARMAN-SMITH, M. L.; DEVINE, J. N.; ARONOW, M. S.; GRONOWICZ, G. **The in vitro response of human osteoblasts to polyetheretherketone (PEEK) substrates compared to commercially pure titanium**. *Biomaterials*, v. 29, n. 11, p. 1563-72, 2008.
- SANTANA, A. C. **Estudo do comportamento tribológico do poli-éter-éter-cetona (PEEK) em ensaio tipo mancal sobre eixo sem lubrificação**. 2019. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.
- SANTANA, L. **Avaliação de uma impressora 3D baseada em projeto de código aberto na fabricação de peças em PLA**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Florianópolis. 2015.
- SANTOS, L. S. et al. **Elastic modulus evaluation of Titania nanotubes obtained by anodic oxidation**. *Matéria*. V. 19. P. 33-39. 2014.
- SHAW, B. A.; SEGAL, L. S. **Evaluation and referral for developmental dysplasia of the hip in infants pediatrics**. 2016.
- SINHA, S. K. **Additive manufacturing (AM) of medical devices and scaffolds for tissue engineering based on 3D and 4D printing**. *3D and 4D Printing of Polymer Nanocomposite Materials*. 2020.
- SILVA, P. **Study of the effects of addition of ZnO and Nb2O5 in the dielectric properties of the matrix ceramics babi4ti4O15 (BBT) and its applications in antennas**. Engenharia de Teleinformática do Departamento de Engenharia de Teleinformática da Universidade Federal do Ceará. 2013.
- SONG, B.; LIU, J.; FENG, X. *et al.* **A review on potential neurotoxicity of titanium dioxide nanoparticles**. *Nanoscale Res Lett*. Vol. 10. 2015.

SONG, R.; TELENKO, C. **Material and energy loss due to human and machine error in commercial FDM printers**. Journal of Cleaner Production, v. 148, p. 895-904, 2017.

SOOD, A. K.; OHDAR, R. K.; MAHAPATRA. S. S. **Parametric appraisal of mechanical property of fused deposition modeling processed parts**. Material Science. Vol. 31. P. 287-295. 2010.

SOUZA, M. E. P. **Estudo do processo de anodização por voltagem modulada do titânio e da liga Ti-6Al-7Nb**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. 2017.

STEELE, M. C.; HEIN, R. A. **Superconductivity of Titanium**. Phys. Rev 92 (2): 243-247, 1953.

SUMMER, D. R.; TURNER, T. M.; IGLORIA, R.; URBAN, R. M.; GALANTE, J. O. **Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness**. J. Biomech. Vol. 31. P. 909–917. 1998.

SyncMedical®. **Sistema espaçador em T de PEEK ETHOS. Técnica cirúrgica**. <https://docplayer.com.br/98591736-Recursos-modulo-de-elasticidade-do-peek-gpa-osso-esponjoso-osso-cortical-aco-inoxidavel-peek-titanio.html>. acessado em 30/07/2022.

TAN, S.; SU, A., LUO, J., ZHOU, E. **Crystallization kinetics of poly (ether ether ketone) (PEEK) from its metastable melt**. Polymer, vol. 40 (1999), pp. 1223-1231

TANIKELLA, N. G.; WITTBRODT, B.; PEARCE, J. M. **Tensile strength of commercial polymer materials for fused filament fabrication 3D printing**. Additive Manufacturing. Vol. 15. P. 40–47. 2017.

TODHUNTER, R. J.; LUST, G. **Displasia: patogênese**. In: Slatter ED, editor. Textbook of Small Animal Surgery. Filadélfia, PA, EUA: Saunders; 2003.

TORSTRICK, F. B.; LIN, A. S. P.; POTTER, D.; SAFRANSKI, D. L.; SULCHEK, T. A.; GALL, K.; GULDBERG, R. E. **Porous PEEK improves the bone-implant interface compared to plasma-sprayed titanium coating on PEEK**. J. Biomaterials. 2018.

TYMRAK, B. M.; KREIGER, M.; PEARCE, J. M. **Mechanical properties of components fabricated with open-source 3-D printers under realistic environmental conditions**. Materials and Design. Vol. 58. P.. 242–246. 2014.

UTELA, B.; STORTI, D.; ANDERSON, R.; GANTER, M. **A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)**. J. Manuf. Process. Vol. 10. P. 96-104. 2008.

VALENTE, T. J. **Apoptose: destrinchando a “morte celular programada”**. **Sanar comunidade**. Disponível em: www.sanarmed.com/apoptose-destrinchando-a-morte-celular-programada-colunista acessado em 31/07/2022.

Victrex, “**Victrex PEEK 450G**,” PEEK 450G technical data sheet, 2019. [Online]. Available: https://www.victrex.com/-/media/downloads/datasheets/victrex_tds_450g.pdf.

WAKABAYASHI, N.; AI, M. **A short-term clinical follow-up study of superplastic titanium alloy for major connectors of removable partial dentures**. J Prosthet Dent. 1997.

WANG, M.; WU, Y.; LU, S.; CHEN, T.; ZHAO, Y. **Fabrication and characterization of selective laser melting printed Ti-6Al-4V alloys subjected to heat treatment for customized implants design**. Progress in Natural Science: Materials International. Vol. 26. P. 671-677. 2016

WHO-IARC. **World Health Organization - International Agency for research on Cancer. Monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans**. CAS No. 13463-67-7, Titanium dioxide, 2B, Vol. 47,93, 2010. <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications> acessado em 31/07/2022.

WILLEMSEN, K.; TRYFONIDOU, M.; SAKKERS, R.; CASTELEIN, R. M.; ZADPOOR, A.; SEEVINCK, P.; WEINANS, H.; MEIJ, B.; WAL, B. C. H. **Patient-specific 3D-printed shelf implant for the treatment of hip dysplasia: Anatomical and biomechanical outcomes in a canine model**. Journal of Orthopaedic. Vol. 40. P. 1154-1162. 2021.

WILLEMSEN, K.; TRYFONIDOU, M.; SAKKERS, R.; CASTELEIN, R. M.; BEUKERS, M.; SEEVINCK, P. R.; WEINANS, H.; WAL, B. C. H. V.; MEIJ, B. P. **Patient-specific 3D-printed shelf implant for the treatment of hip dysplasia: tested in an experimental animal pilot in canines**. Scientific Reports. 2022.

WINDER, J.; COOKE, R. S.; GRAY, J.; FANNIN, T.; FEGAN, T. **Medical rapid prototyping 3D CT in the manufacture of custom made cranial titanium plates**. J Med Eng Technol. Vol. 23. P. 26-28. 1999.

WITTE, P. G. **Hip dysplasia — understanding the disease**. Companion Animal. Vol. 24. 2019

WONG, K. V.; HERNANDEZ, A. **A review of Additive Manufacturing**. ISRN Mechanical Engineering. Vol. 2012. P.1-10. 2012.

XILLOC-MEDICAL. **Head prosthesis**. Disponível em: <http://www.xilloc.com>. Acesso em: 30 mar. 2022.

WU, W.; SUN, X.; YU, P.; HU, J.; ZHAO, L.; LIU, Q. et al. **TiO₂ nanoparticles promote beta-amyloid fibrillation in vitro.** Biochem Biophys Res Commun. 2008.

XU, T.; BLINDER, J. W.; ALBANNA, M. Z.; DICE, D.; ZHAO, W.; YOO, J. J. **Hybrid printing of mechanically and biologically improved constructs for cartilage tissue engineering applications.** Biofabrication. Vol. 5. 2013

YAN, Q.; DONG, H.; SU, J.; HAN, J.; SONG, B.; WEI, Q.; SHI, Y.; **A Review of 3D Printing Technology for Medical Applications.** Research Additive Manufacturing-Review. Vol. 4. P.. 729-742. 2018.

YANG, Y. Y.; ZHAO, C. Q.; WANG, L. S.; LIN, J. X.; ZHU, S. Z.; HUANG, H. G. **A novel biopolymer device fabricated by 3D printing for simplifying procedures of pancreaticojejunostomy.** Mater. Sci. Eng. C. 2019.

YE, W.; WU, W.; HU, X.; LIN, G.; GUO, J.; QU, H.; ZHAO, J. **3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance.** Compos. Science. Vol. 182. 2019.

YUE, J.; ZHAO, P.; GERASIMOV, J. Y.; MARIEKE, V. D. L.; GROTENHUIS, A. **3D-printable antimicrobial composite resins.** Adv Funct Materials. Vol 25. P. 6756-6767. 2015

ZANJANIJAM, A. R.; MAJOR, I., LYONS, J. G., LAFONT, U., DEVINE, D. M. **Fused filament fabrication of peek: A review of process-structure-property relationships.** Polym. (Basel)., vol. 12 (8) (2020), p. 29

ZHAO, Y.; YAO, R.; OUYANG, L.; DING, H.; ZHANG, T.; ZHANG, K. **Three-dimensional printing of Hela cells for cervical tumor model in vitro.** Biofabrication. Vol. 6, 2014.

ZHAO, L.; LIANG, L. **Materials Comparison of 3D Printed Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications.** Journal of Contemporary Medical Practice. 2022.