UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC

CAMILA ROBERTA DE MEIRA

**PROCESSAMENTO DE HIDROXIAPATITA BOVINA ASSOCIADA COM
PROTOTIPAGEM RÁPIDA VISANDO IMPLANTES ÓSSEOS**

São Carlos
2014

CAMILA ROBERTA DE MEIRA

PROCESSAMENTO DE HIDROXIAPATITA BOVINA ASSOCIADA COM
PROTOTIPAGEM RÁPIDA VISANDO IMPLANTES ÓSSEOS

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
São Carlos da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Mecânica.

Área de Concentração: Projeto Mecânico

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan.

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE DA
VERSÃO CORRIGIDA.
A VERSÃO ORIGINAL ENCONTRA-
SE DISPONÍVEL JUNTO AO
DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECANICA DA
EESC-USP.

São Carlos
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

M499p   Meira, Camila Roberta de
Processamento de hidroxiapatita bovina associada
com prototipagem rápida visando implantes ósseos /
Camila Roberta de Meira; orientador Carlos Alberto
Fortulan. São Carlos, 2014.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Projeto
Mecânico -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2014.

1. Hidroxiapatita bovina. 2. Prototipagem rápida.
3. Usinagem a verde. 4. SLB. 5. 3DPrint. 6. Implante
ósseo. 7. Compósito hidroxiapatita/whiskers de alumina.
I. Título.

MEIRA, C. R. **Processamento de hidroxiapatita bovina associada com prototipagem rápida visando implantes ósseos**. Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **CAMILA ROBERTA DE MEIRA**.

Título da tese: "Processamento de hidroxiapatita bovina associada com prototipagem rápida visando implantes ósseos".

Data da defesa: 27/11/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Carlos Alberto Fortulan (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Profa. Dra. **Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovada

Profa. Dra. **Ana Maria Minarelli Gaspar**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Araraquara)

APROVADA

Profa. Dra. **Eliana Cristina da Silva Rigo**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/FZEA-USP)

Aprovada

Profa. Dra. **Ana Flávia Sanches Borges**
(Faculdade de Odontologia de Bauru/FOB-USP)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Marcelo Areias Trindade**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

Aos meus queridos pais Antonio Carlos e Joana

Ao meu amado esposo Fábio

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito a Deus por sempre me abençoar, guiar meus passos e me dar sabedoria para vencer os obstáculos.

Aos meus pais, Antonio Carlos e Joana, que sempre se dedicaram aos filhos, pelo amor incondicional, carinho, apoio, incentivo e por toda a luta para me proporcionar condições para a realização dos meus sonhos.

Aos meus queridos irmãos, Rafael e Caio, pelo amor e união que temos uns com os outros.

Ao meu esposo Fábio, por ser uma pessoa incrível e extremamente companheiro, por não medir esforços para me ver bem e sempre estar ao meu lado me dando todo seu amor, carinho, apoio e incentivo em todos os meus projetos pessoais, não tenho como agradecer tudo o que faz por mim.

Ao meu orientador Prof. Carlos Alberto Fortulan, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, pela excelente orientação, ensinamentos, apoio e participação, eu não poderia ter orientador melhor para a condução deste trabalho, muito obrigada por tudo.

À minha amiga Giovana, que é a irmã que Deus colocou em minha vida, por todo o apoio, ajuda, incentivo, carinho, cumplicidade, nossa amizade é fundamental em minha vida.

Ao Dr. Francisco José Correa Braga, pelo constante incentivo e apoio para nunca parar os estudos e oportunidade de crescimento profissional.

Ao Luiz Adalberto Penazzi, por toda a assistência, ajuda, amizade e brincadeiras que sempre descontraíam nos momentos de tensão.

Aos colegas do Laboratório de Tribologia e Compósitos, em especial a Karen Laurenti que me recebeu com muito carinho e atenção e se tornou uma amiga muito querida.

À empresa Critéria Indústria de Produtos Medicinais e Odontológicos Ltda. pelo consentimento às minhas ausências para realização deste trabalho e por ceder as instalações para a obtenção da hidroxiapatita bovina.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN pela realização das análises.

Ao Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies, na pessoa do técnico Olandir Corrêa, pela realização do ensaio de análise termogravimétrica.

À CAPES pela concessão do projeto Pró Engenharias de nº PE 0652008 481500/2007-3.

À Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP, em especial ao Departamento de Engenharia Mecânica por toda a infra-estrutura e oportunidade de desenvolvimento acadêmico.

À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado. A imaginação circunda o mundo.

Albert Einstein

RESUMO

MEIRA, C. R., **Processamento de hidroxiapatita bovina associada com prototipagem rápida visando implantes ósseos** – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

O presente trabalho trata da manufatura direta de implantes de hidroxiapatita mediante a técnica de prototipagem rápida. A hidroxiapatita proveniente de estrutura óssea mineral bovina possui grande importância dentre os biomateriais devido a sua biocompatibilidade e grande similaridade com a estrutura óssea humana. A prototipagem rápida permite a obtenção de modelos com dimensões e formato miméticos ao do defeito ósseo do paciente e possibilita a obtenção de implantes com porosidade desejada e geometria complexas. Este trabalho tem como objetivo o estudo da obtenção de implantes por três diferentes técnicas de prototipagem rápida: usinagem a verde, *3DPrint* e uma inovadora técnica de prototipagem rápida obtida pela polimerização da resina acrílica (fase líquida da barbotina) por luz ultravioleta presente em uma faixa da banda do espectro de luz emitido pelo laser azul (SLB). A diminuta pressão de conformação, típicas das técnicas de prototipagem rápida aditiva, exige pós altamente reativos para efetiva sinterização, dessa forma a hidroxiapatita obtida a partir do fêmur bovino foi calcinada e moída em moinhos de bolas e vibratório na busca de pós submicrométricos. A usinagem a verde de compactados foi considerada como padrão ouro da manufatura e foi aplicada para obtenção de corpos de prova cilíndricos, previamente conformados por prensagem isostática a 100 e 200 MPa e ensaiados por densificação, flexão, dureza e tenacidade à fratura. Introdução de partículas de alumina e *whiskers* de alumina foram ensaiados na busca de otimização das propriedades mecânicas. Para prototipagem rápida pelo método de SLB, misturas de hidroxiapatita e resina foram submetidas à emissão do laser azul com percurso direcionado em equipamento CNC, onde peças tridimensionais foram prototipadas e sinterizadas. A hidroxiapatita proveniente do osso bovino apresentou características de íons substitucionais de carbonato e após moagens em moinho de bolas seguido de vibratório foi obtida partículas de diâmetro médio equivalente de $0,35\ \mu\text{m}$ que se mostraram reativas para promoção da sinterização. A sinterização a $1300\ ^\circ\text{C}$ -2h forneceu as melhores características cristalográfica e de propriedades mecânicas, resultando em corpos referências com hidroxiapatita sem decomposição em outros fosfatos de cálcio com 99,8 % da densidade, resistência mecânica à flexão de 100 MPa, dureza de 483 HV e tenacidade à fratura de $0,6\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. A introdução de 1 vol% de alumina e *whiskers* de alumina elevaram a resistência mecânica do corpo para aproximadamente 140 MPa com tenacidade de $0,61\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Para a técnica *3DPrint* aglomerados esféricos da composição cerâmica deve ter dimensões entre as malhas de 200 e 400 mesh (75 a $38\ \mu\text{m}$) e o *binder* deve ter resistividade superior à $290\ \text{k}\Omega$, componentes reativos, emolientes, lubrificantes e estabilizantes. Na manufatura pela técnica SLB a incidência do laser com fluência de

170 mW.s/mm² promoveu a cura da resina no diâmetro de 0,5 mm e profundidade próxima a 0,5 mm o que, permitiu a prototipagem de *scaffolds* com camadas de espessura de 0,5 mm resistente ao manuseio para remoção da barbotina não curada.

Palavras-chave: hidroxiapatita bovina, prototipagem rápida, usinagem a verde, SLB, *3DPrint*, implante ósseo, compósito hidroxiapatita/*whiskers* de alumina.

ABSTRACT

MEIRA, C. R., **Hydroxyapatite processing associated with rapid prototyping aiming bone implants** – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The study deals with the direct manufacturing of hydroxyapatite implants using rapid prototyping. Hydroxyapatite structure originated from bovine mineral bone has great importance among the biomaterials and biocompatibility due to its great similarity with the human bone structure. Rapid prototyping allows obtaining models with dimensions and shaping mimetics to the patient's bone defect and enables the achievement of implants with complex geometry and porosity desired. This study aims to obtain scaffolds for three rapid prototyping techniques: the green machining, *3DPrint* and an innovative rapid prototyping technique, obtained by polymerization of acrylic resin (liquid phase of slurry) by ultraviolet light present in a range of the spectrum band a blue light emitted by the laser (SLB). The small conformation pressure, typical of additive rapid prototyping techniques requires highly reactive powders for effective sintering, and then hydroxyapatite obtained from bovine femur was calcined and milled in ball mill and vibratory mill for obtention of sub micrometric powders. The green machining was considered as the standard of mechanical properties and was used to obtain cylindrical specimens, previously shaped by isostatic pressing at 100 and 200 MPa, and tested by densification, bending, hardness and toughness fracture. Introduction of particles of alumina and alumina whiskers were tested in search engine optimization of the mechanical properties. For rapid prototyping by the method of SLB, mixtures of hydroxyapatite and resin were subjected to blue laser emission directed in CNC equipment where three-dimensional pieces were prototyped and sintered. Hydroxyapatite derived from bovine bone showed characteristics of substitutional carbonate ions and non-stoichiometry, after grinding in a ball mill followed by vibratory mill, particles obtained was equivalent average diameter of 0.35 micrometers that proved reactive to promote sintering. Sintering at 1300 °C-2h gave the best crystallographic characteristics and mechanical properties, resulting in reference bodies with hydroxyapatite without decomposition of other calcium phosphates with 99.8 % of density, flexural strength of 100 MPa, hardness of 483 HV and fracture toughness of 0.6 MPa.m^{1/2}. The introduction of 1 vol% alumina and alumina whiskers increased the mechanical strength of the body with approximately 140 MPa and fracture toughness of 0.61 MPa.m^{1/2}. For technical *3DPrint* spherical agglomerates of ceramic composition should have dimensions between 200 and 400 mesh (75-38 µm) and the binder should have resistivity higher than 290 kΩ and components reactive, emollients, lubricants and stabilizers. In the manufacturing technique SLB incidence of the laser with a fluency of 170 mW.s/mm² promoted curing of the resin of 0.5 mm in diameter and depth about 0.5 mm,

which enabled the prototyping of scaffolds with thick layers 0.5 mm resistant to handle for removal of slurry uncured.

Keywords: bovine hydroxyapatite, rapid prototyping, green machining, SLB, 3DPrint, bone implants, composite hydroxyapatite/alumina whiskers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Osso cortical e esponjoso. Arranjo da hidroxiapatita e colágeno na formação de tecidos duros (VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004).....	33
Figura 2.2 – Esquema de um osso cortical, ilustrando os sistemas de Havers e as lamelas circunferenciais externas e internas. O sistema de Havers, no alto e à esquerda, mostra a orientação das fibras de colágeno em cada lamela. À direita, o sistema de Havers mostra um capilar sanguíneo central (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995).....	36
Figura 2.3 – Peças que podem ser implantadas no corpo humano (VALLET-REGÍ, [200-]).	40
Figura 2.4 – Propriedades mecânicas de materiais naturais em comparação com materiais artificiais (BUTSCHER et al., 2011).....	41
Figura 2.5 – Classificação dos biomateriais com relação à interação com o meio fisiológico (CAMILO, 2006).....	43
Figura 2.6 – Ilustração esquemática do mecanismo de reforço. a) <i>crack bridging</i> ; b) <i>crack deflection</i> e c) <i>crack bridging sliding</i> (FORTULAN, 1999).	48
Figura 2.7 – Escala de tamanho de materiais naturais e tecnológicos (VALLET-REGÍ; RUIZ-HERNÁNDEZ, 2011).....	49
Figura 2.8 – Estrutura do cristal de hidroxiapatita.	51
Figura 2.9 – Diagrama de equilíbrio de fases de fosfatos de cálcio.	52
Figura 2.10 – Estruturas moleculares: a) acrilato, b) epóxi e c) vinil éter.....	55
Figura 2.11 – Ilustração esquemática dos processos de excitação atômica: a) absorção, b) emissão espontânea e c) emissão estimulada (BAGNATO, 2008).	58
Figura 2.12 – Componentes de um dispositivo de laser.	58
Figura 2.13 – Espectro eletromagnético.	59
Figura 2.14 – Processo de impressão tridimensional (MEIRA et al., 2013).	63
Figura 3.1 – Diagrama de fluxo da metodologia.	70
Figura 3.2 – Manufatura e ensaios para as composições de hidroxiapatita com reforço.	71
Figura 3.3 – Etapas para prototipagem rápida aditiva.	72
Figura 3.4 – Fluxograma de processamento para obtenção da hidroxiapatita.....	74
Figura 3.5 – Imagem por MEV dos <i>whiskers</i> de alumina em diferentes magnificações.	76
Figura 3.6 – Jarro utilizado para moagem carregado com a barbotina.....	77
Figura 3.7 – Prensa isostática (FORTULAN et al., 2014)	79

Figura 3.8 – Imagem da máquina e operação de usinagem.....	81
Figura 3.9 – Curva de sinterização.....	82
Figura 3.10 – a) Máquina Bionix MTS e b) posicionamento do corpo de prova para realização do ensaio.....	84
Figura 3.11 – Esquema idealizado do plano de visão e corte da seção transversal da indentação Vickers: a) trincas radiais medianas e b) trincas Palmqvist.....	87
Figura 3.12 – Resina com aplicação de laser: em 1 por 30 s, em 2 por 20 s, em 3 por 10 s e em 4 por 1 min.....	91
Figura 3.13 – Equipamento de prototipagem rápida. Adaptado de ARAUJO, SILVEIRA E FORTULAN, 2010.....	92
Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X para amostras <i>in natura</i> e calcinadas a 700, 900 e 1100 °C.....	94
Figura 4.2 – Hidroxiapatita bovina.....	94
Figura 4.3 – Difratomogramas de raios X.....	95
Figura 4.4 – Espectros de FTIR da hidroxiapatita.....	95
Figura 4.5 – Desempenho da moagem em barbotina aquosa.....	99
Figura 4.6 - Adição de poliacrilato de amônia ao longo da moagem em meio aquoso.....	99
Figura 4.7 – Desempenho da moagem em barbotina alcoólica.....	100
Figura 4.8 – Curva termogravimétrica do PVB.....	101
Figura 4.9 – Curva termogravimétrica do PABA.....	102
Figura 4.10 – Curva termogravimétrica do PVAI.....	102
Figura 4.11 – Imagem das amostras de MV_PVB em 1- cilindros (1300 °C-2 h) e em 2, 3, 4 amostras sinterizadas a 1200 °C-2 h, 1250 °C-2 h e 1300 °C-2 h, respectivamente...	103
Figura 4.12 – Variação da retração de queima das amostras de HA em função da temperatura e barbotina.....	104
Figura 4.13 – Densidade teórica versus temperatura de sinterização.....	106
Figura 4.14 – Difrátograma de raios X das amostras de HA processadas em meio alcoólico em moinho vibratório com ligante PVB (MV_PVB).....	108
Figura 4.15 – Difrátograma de raios X das amostras de HA processadas em meio aquoso em moinho vibratório com ligante PVAI (MV_PVAI).....	108
Figura 4.16 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVB sinterizadas em diferentes temperaturas: a) e b) 1200 °C, c) e d) 1250 °C, e) e f) 1300 °C, g) e h) 1350 °C.....	111

Figura 4.17 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVB sinterizada a 1400 °C.	112
Figura 4.18 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVAI sinterizada a 1200 °C.	112
Figura 4.19 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVAI sinterizadas em diferentes temperaturas: a) e b) 1250 °C, c) e d) 1300 °C, e) e f) 1350 °C, g) e h) 1400 °C.	113
Figura 4.20 – Tamanho de grão em função da temperatura de sinterização.	114
Figura 4.21 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras de HA com ligante de PVB, prensagem isostática de 200 MPa e sinterização a 1300°C. a) menor magnificação e b) maior magnificação.	115
Figura 4.22 – Espectro de EDX para a amostra MV_PVB sinterizada a 1300 °C.	116
Figura 4.23 – Microdureza Vickers das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.	118
Figura 4.24 – Corpos de prova usinados a verde: a) HA, b) HA + Al ₂ O ₃ e c) HA + <i>whiskers</i>	120
Figura 4.25 – Corpos de prova: a) HA, b) HA sinterizada, c) HA + Al ₂ O ₃ , d) HA + Al ₂ O ₃ sinterizada, e) HA + <i>whiskers</i> e f) HA + <i>whiskers</i> sinterizada.	121
Figura 4.26 – Retração de sinterização.	122
Figura 4.27 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras em duas magnificações: a) e b) HA, c) e d) HA + Al ₂ O ₃	123
Figura 4.28 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras HA + <i>whiskers</i> em a) menor magnificação e em b) maior magnificação.	124
Figura 4.29 – Imagens de MEV das superfícies polidas e atacadas para as composições: a) HA, b) HA + Al ₂ O ₃ e c) HA + <i>whiskers</i>	125
Figura 4.30 – EDS para a amostra de composição HA + Al ₂ O ₃	126
Figura 4.31 – EDS para a amostra de composição HA + <i>whiskers</i>	127
Figura 4.32 – Gráficos de resistência à flexão 3 pontos da HA.	128
Figura 4.33 – Gráficos de resistência à flexão 3 pontos da composição HA + Al ₂ O ₃	129
Figura 4.34 - Gráficos de resistência à flexão 3 pontos da composição HA + <i>whiskers</i>	129
Figura 4.35 – Gráficos de resistência à flexão para HA, HA + Al ₂ O ₃ e HA + <i>whiskers</i>	131
Figura 4.36 – Microdureza Vickers da HA, HA + Al ₂ O ₃ e HA + <i>whiskers</i>	132
Figura 4.37 – Desenho com dimensões de prototipagem (em mm) do corpo de prova no formato de barras.	134
Figura 4.38 – Barras prototipadas em a) não sinterizadas e em b) sinterizadas.	135

Figura 4.39 – Desenho em vistas das dimensões (mm) de prototipagem da amostra como placa perfurada.....	135
Figura 4.40 – Placas prototipadas sinterizadas.....	136
Figura 4.41 – Desenho com dimensões (mm) de prototipagem da amostra como bloco macroporoso.	136
Figura 4.42 – Blocos tridimensionais prototipados e não sinterizados.	137
Figura 4.43 – Blocos tridimensionais prototipados e sinterizados.	137
Figura 4.44 – Projeto da peça a ser polimerizada.....	138
Figura 4.45 – Imagens da resina acrílica polimerizada com luz azul.....	138
Figura 4.46 – Curva termogravimétrico da resina acrílica.	139
Figura 4.47 – Imagens da superfície das amostras prototipadas e sinterizadas a 1300°C. Em a) e b) relação de HA e resina de 1:1,5 e em c) e d) relação de HA e resina de 1:3.....	140
Figura 4.48 – Projeto da peça tridimensional com dimensões em milímetros.....	140
Figura 4.49 – Peça tridimensional prototipada com delaminação das camadas.....	142
Figura 4.50 – Peça tridimensional prototipada e sinterizada a 1300 °C. Em a) e b) partes da peça tridimensional prototipada.....	142
Figura 4.51 - Microestrutura da peça prototipada, em menor e maior magnificação, respectivamente	143
Figura 4.52 – Corte do projeto do bloco maciço com polimerização das paredes e aprisionamento da barbotina no centro da peça.....	143
Figura 4.53 – Peça prototipada formando um invólucro na barbotina não polimerizada.	144
Figura 4.54 – Peças prototipadas formando um invólucro na barbotina não polimerizada após a sinterização.	144
Figura 4.55 – Peça com invólucro para a barbotina.	145
Figura 4.56 – Camadas da prototipagem, parte hachurada polimerizada e parte azul barbotina sem polimerização.	145
Figura 4.57 – Percurso feito pelo laser para polimerização da barbotina.....	145
Figura 4.58 – Peças prototipadas deformadas após o processo de limpeza com poros obstruídos pela barbotina não polimerizada.	147
Figura 4.59 – Projeto da peça com dimensões em milímetros.....	148
Figura 4.60 – Etapas de prototipagem rápida por SLB.	150
Figura 4.61 – Peças prototipadas pela técnica SLB.	150

Figura 4.62 – Detalhe dos poros das peças prototipadas pela técnica de SLB.....	151
Figura 4.63 – Peças prototipadas por SLB e sinterizadas a 1300 °C.	151
Figura 4.64 – Peças prototipadas por SLB e sinterizadas a 1300 °C.	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades mecânicas para vários tipos de ossos.	35
Tabela 2.2 – Tipos de biomateriais: vantagens e desvantagens.	39
Tabela 2.3 – Razão Ca/P dos fosfatos de cálcio e algumas ocorrências.	50
Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas da hidroxiapatita, esmalte e osso.	53
Tabela 2.5 – Porosidade e propriedades mecânicas para a hidroxiapatita sinterizada a diferentes temperaturas.	54
Tabela 2.6 – Comprimento de onda para cada cor do espectro visível.	59
Tabela 2.7 – Comparação entre técnicas de prototipagem rápida.	64
Tabela 3.1 – Especificações dos <i>whiskers</i> de alumina.	75
Tabela 3.2 – Composição dos pós de hidroxiapatita com reforço.	76
Tabela 3.3 – Temperatura de ataque das amostras.	85
Tabela 4.1 – Composição química da hidroxiapatita bovina	96
Tabela 4.2 – Especificação máxima de metais pesados ASTM F1185-03.	97
Tabela 4.3 – Composição química do esmalte dentário, osso e hidroxiapatita.	97
Tabela 4.4 – Propriedades das peças sinterizadas.	105
Tabela 4.5 – Valores de resistência mecânica à flexão.	107
Tabela 4.6 – Elementos químicos presentes nas amostras MV_PVB.	116
Tabela 4.7 – Elementos químicos presentes nas amostras MV_PVAl.	117
Tabela 4.8 – Microdureza Vickers das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.	117
Tabela 4.9 – Valores de retração de sinterização.	122
Tabela 4.10 – Densidade e porosidade para HA, HA + Al ₂ O ₃ e HA + <i>whiskers</i>	123
Tabela 4.11 – Elementos químicos presentes nas amostras de HA, HA + Al ₂ O ₃ e HA + <i>whiskers</i>	128
Tabela 4.12 – Valores de resistência mecânica à flexão para HA, HA + Al ₂ O ₃ e HA + <i>whiskers</i>	130
Tabela 4.13 – Valores de microdureza Vickers.	132
Tabela 4.14 – Tenacidade à fratura.	133
Tabela 4.15 – Composição do pó de HA para prototipagem <i>3DPrint</i>	134

Tabela 4.16 – Composição química (<i>wt%</i>) do veículo de impressão.....	134
Tabela 4.17 – Densidade e porosidade das barras prototipadas.	135
Tabela 4.18 – Programação em linguagem G do percurso das camadas com dupla; x e y se referem aos eixos em percurso em cm.....	141
Tabela 4.19 – Programação em linguagem G das camadas referente ao bloco poroso de 10x10 mm.	146
Tabela 4.20 – Programação em linguagem G da camada referente camada com dupla exposição, sendo x e y o percurso em cm, z posição de foco vertical e f velocidade de traslado.....	149

LISTA DE SIGLAS

ACP	Fosfato de cálcio amorfo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATG	Análise termogravimétrica
BMP	Proteínas morfogenéticas ósseas
CAD	<i>Computer-aided design</i>
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
CMP	Metafosfato de cálcio
CNC	Controle Numérico Computadorizado
CPPD	Pirofosfato de cálcio diidratado
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
DCPA	Hidrogenofosfato de cálcio
DCPD	Hidrogenofosfato de cálcio diidratado
DRX	Difratometria de Raios X
EEB	Encefalopatia Espongiforme Bovina
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
HA	Hidroxiapatita
HCP	Fosfato heptacálcico
MB	Moinho de bolas
MCPM	Fosfato monocálcico monoidratado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MV	Moinho vibratório
OCP	Fosfato Octacálcico
PABA	Ácido para-aminobenzóico
POP	Procedimento Operacional Padrão
PR	Prototipagem rápida
PVAI	Álcool polivinílico

PVB	Polivinil Butiral
SBF	<i>Simulated Body Fluid</i>
SFF	<i>Solid Free-Form</i>
SLB	<i>Slurry layer setting by blue laser</i>
SISBOV	Sistema brasileiro de rastreabilidade bovina e bubalina
SLA	<i>StereoLithography Apparatus</i>
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i>
SSCEC	<i>Scientific Steering Committee – European Commission</i>
TCP	Fosfato tricálcico
TTCP	Fosfato tetracálcico
UBM	Unidade básica multicelular
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$\varnothing_{ee}$	Diâmetro médio equivalente
σ_{RT}	Resistência à flexão
I_0	Intensidade de luz incidente
I_a	Intensidade de luz absorvida
v_i	Velocidade de iniciação
v_p	Velocidade de polimerização
Φ_i	Rendimento quântico de iniciação
Φ_{isc}	Rendimento de cruzamento entre sistemas
Φ_m	Rendimento quântico de polimerização
[C]	Concentração da espécie absorvente
μm	Micrometro
a	Comprimento da indentação do centro até a ponta
A	Constante
Al_2O_3	Alumina
c	Comprimento da trinca medido a partir do centro da indentação
Ca	Cálcio
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroxiapatita
cm	Centímetro
Da	Dalton
D_{ap}	Densidade aparente
D_{HA}	Densidade da hidroxiapatita
E	Módulo de Young
E_c	Módulo de Young do compósito
E_m	Módulo de Young da matriz
E_f	Módulo de Young do reforço
g	Grama
GPa	Giga Pascal

H	Microdureza Vickers
HV	Vickers
K	Potássio
K _{IC}	Tenacidade à fratura
kΩ	Kilo ohm
mA	Miliampere
Mg	Magnésio
M _i	Massa imersa
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MN	Mega Newton
MPa	Mega Pascal
M _s	Massa seca
M _u	Massa úmida
mW	Miliwatts
Na	Sódio
nm	Nanometro
°C	Graus Celsius
P	Carga aplicada durante a indentação Vickers
Pa	Pascal
P _{ap}	Porosidade aparente
P _{total}	Porosidade total
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
T _{amb}	Temperatura ambiente
T _{atq}	Temperatura de ataque
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _{sint}	Temperatura de sinterização
v _m	Volume da matriz

v_f	Volume do reforço
V	Volts
α	Alfa
β	Beta
ϵ	Coeficiente de extinção molar do cromóforo no comprimento de onda de irradiação
η	Viscosidade
ρ	Densidade
l	Caminho ótico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	Objetivos	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	Tecido ósseo	33
2.2	Biomateriais	38
2.2.1	Classificação dos biomateriais	42
2.2.2	Biocompatibilidade	45
2.3	Biocerâmicas	46
2.4	Hidroxiapatita	51
2.4.1	Aplicações da hidroxiapatita	52
2.5	Fotopolimerização	54
2.6	Laser	57
2.7	Prototipagem rápida	60
2.7.1	Sinterização seletiva a laser (SLS – <i>Selective Laser Sintering</i>)	61
2.7.2	Estereolitografia (SLA – <i>StereoLithography Apparatus</i>)	61
2.7.3	Modelagem por deposição de material fundido (FDM – <i>Fused Deposition Modeling</i>)	62
2.7.4	Impressão tridimensional (<i>3DPrint</i>)	62
2.7.5	Usinagem a verde	63
2.7.6	Comparação entre as técnicas de prototipagem rápida	63
2.7.7	Prototipagem rápida de biocerâmicas	65
3	MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1	Processamento da hidroxiapatita	72
3.1.1	Caracterização da hidroxiapatita	73
3.2	Matérias-primas	75
3.3	Preparo das barbotinas e moagem	77
3.3.1	Medida de tamanho de partículas	79
3.4	Prensagem isostática	79

3.5	Usinagem a verde	80
3.6	Análise termogravimétrica (ATG).....	81
3.7	Sinterização.....	82
3.8	Densidade aparente e porosidade.....	83
3.9	Resistência à flexão	83
3.10	Preparação das amostras	84
3.11	Microdureza Vickers	85
3.12	Tenacidade à fratura	85
3.13	Difratometria de raios X (DRX)	87
3.14	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	88
3.15	EDX	88
3.16	Prototipagem rápida por processos aditivos	88
3.16.1	Prototipagem rápida <i>3DPrint</i>	89
3.16.2	Prototipagem utilizando laser azul e resina (SLB)	90
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
4.1	Obtenção e caracterização da hidroxiapatita	93
4.2	Moagem e medida de tamanho de partícula	98
4.3	Ensaio classificatórios da hidroxiapatita.....	101
4.3.1	Análise termogravimétrica (ATG).....	101
4.3.2	Sinterização.....	103
4.3.3	Densidade aparente e porosidade.....	104
4.3.4	Resistência à flexão	106
4.3.5	Difratometria de raios X	107
4.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	110
4.3.7	EDX	115
4.3.8	Microdureza Vickers	117
4.4	Ensaio de otimização da hidroxiapatita utilizando reforço	119
4.4.1	Sinterização.....	119
4.4.2	Densidade aparente e porosidade.....	122
4.4.3	MEV	123

4.4.4	EDX	127
4.4.5	Resistência à flexão	128
4.4.6	Microdureza Vickers	132
4.4.7	Tenacidade à fratura	133
4.5	Prototipagem rápida <i>3DPrint</i>	134
4.6	Prototipagem rápida por SLB	138
5	CONCLUSÕES	153
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	155
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ¹	157

1 INTRODUÇÃO

Em virtude dos avanços da medicina, melhorias no acesso da população aos serviços de saúde, prevenção de doenças, campanhas de vacinação e maior preocupação com a alimentação há um aumento da expectativa de vida do homem. Porém, o processo de envelhecimento causa consequências que influenciam a qualidade de vida, tais como: a osteoporose e a perda de massa óssea, surgimento de tumores ósseos e perda de dentes.

Os problemas de perda de estrutura óssea não são apenas problemas decorrentes da idade, eles também atingem indivíduos jovens em decorrência de doenças, acidentes de trânsito e de trabalho e também de práticas esportivas. A perda de um órgão ou de uma parte do corpo, além da perda da função, causa transtornos sociais e psicológicos e com isso surge a necessidade de reparos e substituições dos tecidos ósseos pelo uso de biomateriais específicos para cada aplicação.

A pesquisa de biomateriais visa encontrar materiais com características adequadas para restauração e substituição de tecidos ósseos no corpo humano. Pesquisadores, dentre eles Camilo (2010 e 2006), Chua et al. (2004), Katti (2004), Vallet-Regí e Calbet-González (2004), Vallet-Regí e Ruíz-Hernández (2011), vêm dedicando esforços a este propósito. Durante o último terço do século XX os biomateriais eram essencialmente materiais que atendiam, dentro de certos limites, as propriedades físicas do tecido e requisitos de aceitabilidade biológica, como ausência de toxicidade. Com o passar do tempo a concepção mudou, atualmente casos específicos são estudados e os biomateriais são projetados, sintetizados e processados com a finalidade de atender as necessidades de um paciente em específico. No entanto, a maioria dos implantes utilizados possuem problemas de estabilidade interfacial com o tecido hospedeiro, manutenção de um fornecimento estável de sangue, incompatibilidade biomecânica de módulos elásticos e produção de resíduos de desgaste (HENCH, 1998).

Os materiais cerâmicos, como hidroxiapatita, alumina, zircônia e fosfatos de cálcio, podem ser utilizados como *scaffolds* para problemas ósseos, pois possuem elevada estabilidade química, boa biocompatibilidade e boas propriedades tribológicas. Biocerâmicas também podem ser projetadas para oferecer substâncias biologicamente ativas destinadas a reparação, manutenção, restauração ou para melhorar a função de órgãos e tecidos no organismo. Diversos materiais, tais como fosfatos de cálcio, vidros e vitro-cerâmicas são capazes de carregar e, posteriormente, liberar fármacos, hormônios, fatores de crescimento,

peptídeos ou ácidos nucleicos de uma forma controlada (VALLET-REGÍ; RUIZ-HERNÁNDEZ, 2011).

Segundo Hench (2006), para que um implante dentário tenha sucesso deve resolver as características de um dente natural, como: resistência de 100-140 MPa em flexão; interface biologicamente ligada com células epiteliais, tecido gengival e osso, que resulta numa diferença relacional de mais que 10^3 em módulo de elasticidade através de várias interfaces em contato com um dente; e uma estrutura de ligação (ligamento periodontal) que converte tensões de compressão aplicadas no dente em tensões de tração dentro da mandíbula. Embora muitos materiais tenham a resistência à flexão requerida, não se consegue com nenhum material conhecido até hoje, com confiabilidade, as ligações interfaciais estáveis exigidas para mimetizar um dente natural.

A hidroxiapatita bovina, que é morfolologicamente e estruturalmente semelhante ao osso humano, além de biocompatível e osteocondutora, é uma alternativa para as substituições ósseas, mas geralmente os *scaffolds* de cerâmicas não possuem o formato e dimensões exatas do defeito, sendo mais utilizados em grânulos, esferas, blocos e cilindros. A técnica de prototipagem rápida permite a obtenção de peças com dimensões e formatos iguais ao do defeito ósseo do paciente ou personalizado, além de possibilitar que se obtenha implante com a porosidade desejada e geometrias complexas. Essa flexibilidade de fabricação surge em função do tipo de construção das peças que é feita por camadas a partir de um desenho em CAD, que pode ser obtido por uma tomografia computadorizada.

A prototipagem rápida, principalmente a impressão tridimensional, é bem adequada para gerar matrizes porosas complexas de cerâmica a partir de materiais em pó. O uso de *scaffolds* personalizados, considerando as informações anatômicas do defeito ósseo para projetar e otimizar o implante, abre a possibilidade para a manufatura de mandíbulas e outras estruturas do esqueleto sob medida para as dimensões do paciente.

Logo o desenvolvimento de uma técnica para obtenção de um implante cerâmico que possa ser manufaturado no formato do defeito ósseo e com resistência para suportar os carregamentos mecânicos é o idealizado.

Desta forma este trabalho tem como hipótese que a hidroxiapatita de origem bovina quando selecionada, classificada, processada e reforçada pode se tornar uma biocerâmica de excelentes propriedades a muito baixo custo, acessível a todos os países e que quando associada a processos tecnológicos de manufatura direta pode resolver um caso médico com o

atendimento do compromisso de alto desempenho, complexidade de forma, sendo medicamente seguro e flexível.

Este trabalho traz como originalidade o processamento de ceramização da hidroxiapatita bovina reforçada para uso em prototipagem rápida, além de inovar com o desenvolvimento de uma técnica de manufatura baseada na polimerização da fase líquida de uma barbotina cerâmica por luz ultravioleta, presente em uma faixa do espectro de luz do laser azul.

1.1 Objetivos

Este estudo tem como objetivo principal a obtenção de implantes de hidroxiapatita reforçados ou não, obtida a partir de tecido ósseo de origem bovina, através da conformação por prototipagem rápida. Para tanto os seguintes objetivos secundários são propostos:

- Processamento da hidroxiapatita para obtenção de pós submicrométricos, com o intuito de obter um material com alta reatividade;
- Determinar a temperatura de sinterização ideal para obtenção das melhores propriedades mecânicas;
- Obter implantes com a fase cristalina da hidroxiapatita sem decomposição em outros fosfatos de cálcio;
- Estudar diferentes técnicas de manufatura por prototipagem rápida: subtrativa por usinagem a verde e aditiva por *3DPrint* e SLB;
- Estabelecer um padrão ouro das propriedades mecânicas através da técnica de usinagem a verde.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tecido ósseo

O tecido ósseo é formado por uma fase inorgânica (mineral) e uma fase orgânica. A fase inorgânica é composta basicamente por hidroxiapatita carbonatada e a fase orgânica majoritariamente por uma proteína, denominada colágeno (90%) e por proteínas não-colagênicas. Os cristais de hidroxiapatita estão dispostos ao longo do comprimento das fibras de colágeno (FUNG, 1993; VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004).

O colágeno constituinte do tecido ósseo é do tipo I, uma proteína que é uma tripla hélice com 280 nm de comprimento, 1,5 nm de diâmetro e peso molecular de 283 Da (FUNG, 1993; PARK; BRONZINO, 2003). O colágeno é um elemento estrutural básico para tecidos moles e duros, fornecendo integridade mecânica e transmitindo força para o corpo, está presente em uma variedade de formas estruturais em diferentes tecidos e órgãos.

Como ilustrado na Figura 2.1 os cristais de hidroxiapatita estão dispostos ao longo do comprimento das fibras de colágeno, cerca de 2/3 do peso do osso ou 50 % do volume é de hidroxiapatita.

Figura 2.1 – Osso cortical e esponjoso. Arranjo da hidroxiapatita e colágeno na formação de tecidos duros (VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004).

Os cristais de hidroxiapatita são de tamanho nanométrico, com comprimento médio de 50 nm, largura de 25 nm e espessura de 2 a 5 nm, que é um fator muito importante relacionado com a solubilidade de apatitas biológicas quando comparado com apatitas minerais. Pequenas dimensões e baixa cristalinidade são duas características distintas de apatitas biológicas que, combinado com a sua composição não estequiométrica, desordem cristalina interna e presença de íons carbonato na rede cristalina, permitem explicar seu comportamento especial (VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004).

O tecido ósseo representa uma das estruturas mais rígidas do corpo, é responsável por fornecer estabilidade estrutural ao corpo, proteger órgãos vitais como cérebro, pulmões, coração e medula óssea. Proporciona apoio aos músculos esqueléticos, transformando suas contrações em movimentos úteis, e constitui um sistema de alavancas que amplia as forças geradas na contração muscular (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995). No entanto o osso apresenta características dinâmicas e muda de forma e estrutura dependendo da força e função a que é submetido. A associação da hidroxiapatita, que possui uma alta dureza, e colágeno, que possui alta resistência à fratura, fornecem ao osso resistência e rigidez. Após a descalcificação o osso mantém sua forma original, mas se torna extremamente flexível. Por outro lado, se o colágeno for eliminado o osso se torna extremamente frágil.

Em 1870, Wolff estabeleceu a lei, hoje conhecida como lei de Wolff, que o osso responde aos esforços mecânicos com modificação de sua arquitetura interna. Há uma interdependência entre a morfologia, arquitetura interna do osso e as solicitações mecânicas. A Tabela 2.1 apresenta as propriedades mecânicas para vários tipos de tecido ósseo.

Os ossos funcionam também como depósito de cálcio, fosfato e outros íons, armazenando-os ou liberando-os de maneira controlada, para manter constante a concentração desses importantes íons nos líquidos corporais (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995, KAWACHI et al., 2000).

A circulação sanguínea possui grande importância para o osso, transportando materiais do osso e para o osso e estando diretamente envolvida no crescimento ou reabsorção dependendo das tensões por ele sofridas. As tensões mecânicas promovem a mudança, o crescimento e reabsorção óssea. Há tensões adequadas que são ideais para o osso, um osso sob tensão excessiva pode se tornar mais fraco, porque não há a reabsorção e neoformação adequadas, a concentração de tensões locais impostas pelo aperto indevido de parafusos, porcas e parafusos em cirurgia óssea pode resultar na perda destes com o passar do tempo (FUNG, 1993).

Tabela 2.1 – Propriedades mecânicas para vários tipos de ossos.

Tipo de Osso	Direção do teste	Resistência à tração (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Fêmur	Longitudinal	121	167	17,2
Tíbia	Longitudinal	140	159	18,1
Fíbula	Longitudinal	146	123	18,6
Úmero	Longitudinal	130	132	17,2
Rádio	Longitudinal	149	114	18,6
Ulna	Longitudinal	148	117	18,0
Cervical	Longitudinal	3,1	10	0,23
Lombar	Longitudinal -	3,7	5	0,16
Osso esponjoso	-	1,2	1,9	0,09
Crânio	Tangencial	25	-	-
	Radial	-	97	-

Fonte: KATTI, 2004, PARK, 1980.

O tecido ósseo é um tipo especializado de tecido conjuntivo formado por células e material extracelular calcificado, a matriz óssea. As células são: os osteócitos, que se situam em cavidades ou lacunas no interior da matriz, os osteoblastos, produtores da parte orgânica da matriz, os fibroblastos produtores das cadeias fibrosas de colágeno e os osteoclastos, células gigantes, móveis e multinucleadas que reabsorvem o tecido ósseo, processo conhecido como remodelação óssea (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995, JILKA, 2003). A Figura 2.2 apresenta a estrutura básica de um osso compacto.

O processo de formação óssea se inicia por ação de osteoblastos, as células especiais que sintetizam e libertam a matriz de colágeno na forma de uma substância gelatinosa, o osteóide, que é subsequentemente mineralizada pela deposição controlada de fosfato de cálcio. Os osteoblastos permanecem presos dentro da fase mineral, passando a ser osteócitos, que mantêm continuamente a atividade de formação óssea. Enquanto isso, outro tipo de células, os osteoclastos, catabolizam o osso destruindo-o. Este processo dinâmico de formação óssea e destruição é responsável pelo crescimento durante as fases de desenvolvimento do corpo, preservando sua forma e consistência e permitindo sua regeneração em caso de fratura. Constitui também um armazenamento e mecanismo para transportar dois elementos essenciais, fósforo e cálcio, que são principalmente armazenados nos ossos (VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004).

Figura 2.2 – Esquema de um osso cortical, ilustrando os sistemas de Havers e as lamelas circunferenciais externas e internas. O sistema de Havers, no alto e à esquerda, mostra a orientação das fibras de colágeno em cada lamela. À direita, o sistema de Havers mostra um capilar sanguíneo central (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995).

Os osteócitos são as células maduras derivadas dos osteoblastos, se localizam em lacunas no interior da matriz óssea. Cada lacuna contém apenas um osteócito e destas partem canalículos. Dentro dos canalículos os prolongamentos dos osteócitos estabelecem contatos através de junções comunicantes, por onde compartilham íons, nutrientes e fluidos extracelulares. A pequena quantidade de material extracelular presente no espaço entre os osteócitos (e seus prolongamentos) e a matriz óssea também constitui uma via de transporte de nutrientes e metabólitos entre os vasos sanguíneos e os osteócitos. Os osteócitos possuem retículo endoplasmático rugoso escasso e aparelho de Golgi atrofiado, uma vez que não possuem a função secretora da matriz orgânica óssea. Embora essas características ultraestruturais indiquem pequena atividade sintética, os osteócitos são essenciais para a manutenção da matriz óssea, pois secretam fator de crescimento que facilita a recrutação de pré-osteoblastos para a remodelação do esqueleto. Sua morte é seguida por reabsorção da matriz (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995).

Os osteoblastos são as células responsáveis pela síntese da parte orgânica da matriz óssea (colágeno tipo I, proteoglicanas e glicoproteínas) e participam da mineralização da

matriz por serem capazes de concentrar fosfato de cálcio. Estão localizadas nas superfícies ósseas, lado a lado, num arranjo que lembra um epitélio simples. Quando em intensa atividade sintética, são cuboides, com citoplasma muito basófilo, e em estado pouco ativo, tornam-se achatados e a basofilia citoplasmática diminui. Possuem retículo endoplasmático rugoso abundante e aparelho de Golgi bem desenvolvido, apresentam junções comunicantes, mas em número muito menor que os osteócitos. Ao ser aprisionado pela matriz recém-sintetizada o osteoblasto passa a ser chamado de osteócito. A matriz se deposita ao redor do corpo da célula e de seus prolongamentos, formando assim as lacunas e os canalículos (Canais de Havers). Os osteoblastos em fase de síntese mostram as características ultraestruturais das células produtoras de proteínas. A matriz óssea recém-formada, adjacente aos osteoblastos ativos e que não está ainda calcificada, recebe o nome de osteóide (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995). A sintetização da matriz óssea leva cerca de três meses.

Os osteoclastos são células móveis, gigantes, extensamente ramificadas e multinucleadas. As ramificações são muito irregulares, com forma e espessura variáveis. A adesão do osteoclasto com a matriz óssea cria um microambiente fechado onde tem lugar à reabsorção óssea. Os osteoclastos secretam, para dentro desse microambiente fechado, ácido (H^+), colagenase e outras hidrolases que atuam localmente digerindo a matriz orgânica e dissolvendo os cristais de sais de cálcio (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995). Os osteoclastos morrem por apoptose, sua vida média é de 12 dias (JILKA, 2003).

Os osteoclastos e os osteoblastos são necessários simultaneamente durante a progressão da Unidade Básica Multicelular (UBM) e a remodelação óssea tem que ocorrer somente em locais de prévia reabsorção. O recrutamento de osteoblastos pode ocorrer devido à liberação de fatores de crescimento da matriz óssea durante a reabsorção óssea, que então ativa a diferenciação dos osteoblastos (JILKA, 2003).

Os fibroblastos possuem grande importância para o tecido ósseo, pois são responsáveis pela síntese do colágeno e elastina, além das glicosaminoglicanas, proteoglicanas e glicoproteínas multiadesivas que farão parte da matriz extracelular. Essas células estão também envolvidas na produção de fatores de crescimento, que controlam o crescimento e a diferenciação celular. Os fibroblastos são as células mais comuns do tecido conjuntivo e são capazes de modular sua capacidade metabólica, a qual vai se refletir na sua morfologia.

A parte inorgânica do tecido ósseo (matriz óssea) é composta pelos íons Ca^{2+} e $(PO_4)^{3-}$ formando os cristais de hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), que possui a capacidade de aceitar substituições de seus íons na estrutura cristalina. Portanto, os seguintes íons também

podem fazer parte da composição do tecido ósseo: magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+), sódio (Na^+), estrôncio (Sr^{2+}), hidrogenofosfato ($(\text{HPO}_4)^{2-}$), bicarbonato ($(\text{HCO}_3)^-$), cloro (Cl^-), fluoreto (F^-), carbonato (CO_3^{2-}) e citrato ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$). As alterações nos ossos podem ocorrer lentamente (meses ou anos) devido à ação de células ósseas (osteoclastos e osteoblastos) ou rapidamente (dias) devido à absorção ou saída de sais minerais.

Entender a estrutura e propriedades do tecido ósseo é de grande importância na otimização dos materiais existentes e no desenvolvimento de novos materiais para aplicações em biomateriais.

2.2 Biomateriais

O termo biomaterial foi definido por Williams (1987) como qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como todo de sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo.

Em 2009, levando em consideração que as situações de utilização dos biomateriais são bem diferentes das de uma década atrás e o desenvolvimento de uma série de novas tecnologias médicas, como engenharia de tecidos, terapias celulares, impressão de órgãos, nanotecnologia baseada em imagem e diagnóstico, dispositivos microeletrônicos, além de novos materiais, o termo biomaterial foi redefinido como sendo uma substância que foi projetada para assumir uma forma, que sozinha ou como parte de um sistema complexo é utilizada para direcionar pelo controle das interações com componentes dos sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico em medicina humana ou veterinária (WILLIAMS, 2009).

O fator mais importante que distingue um biomaterial de qualquer outro material é a sua capacidade de existir em contato com tecidos do corpo humano sem causar um grau inaceitável de danos para ao mesmo (WILLIAMS, 2008). A função de um biomaterial deve ser a de dirigir o curso do tratamento médico, seja no diagnóstico ou terapia, e deve fazê-lo controlando especificamente as interações com componentes biológicos do paciente a ser tratado (WILLIAMS, 2009).

O sucesso da aplicação de um biomaterial é dependente da rota de síntese, processamento em formas variadas, qualidade, propriedades e biocompatibilidade do implante, condições do leito receptor do implante, esterilidade clínica e da competência do cirurgião que implanta e monitora o progresso do implante (KAWACHI et al., 2000; PARK, 1980).

O critério de seleção de biomateriais é baseado principalmente na aplicação a que se destinam, podendo ser polímeros sintéticos, biopolímeros, metais, cerâmicas e compósitos que são manufaturados ou processados para se adequarem à utilização como dispositivos médicos. A Tabela 2.2 apresenta algumas vantagens e desvantagens de cada tipo de biomaterial.

Tabela 2.2 – Tipos de biomateriais: vantagens e desvantagens.

Biomaterial	Exemplos	Vantagens	Desvantagens
Metal	Aço inoxidável austenítico	Alta resistência mecânica à tração, ao impacto, à fadiga e ao desgaste, alta energia de deformação.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, alta densidade, diferença de propriedades mecânicas em relação ao tecido.
	Titânio c.p. Ligas de titânio Ligas cobalto-cromo		
Cerâmica	Hidroxiapatita	Boa biocompatibilidade, inércia química em ambientes fisiológicos, dureza e boa resistência mecânica à compressão, resistência à corrosão, baixa condutibilidade térmica.	Baixa resistência à tração e alta densidade.
	Alumina Zircônia Biovidro Fosfatos de cálcio		
Polímero	Silicone	Fácil fabricação, baixa densidade e elasticidade, boa biocompatibilidade.	Baixa resistência mecânica, degradação ao longo do tempo.
	Poliuretano Poliéster Polietileno PMMA PTFE		
Compósito	Fibra de carbono-resina termofixa	Boa biocompatibilidade, inércia química em ambientes fisiológicos, propriedades específicas para determinadas aplicações.	Material de difícil fabricação.
	Carbono-carbono Fosfato de cálcio-colágeno		

Fonte: PARK, 1984.

A Figura 2.3 mostra os locais do corpo humano onde há possibilidade de utilização de biomateriais.

Figura 2.3 – Peças que podem ser implantadas no corpo humano (VALLET-REGÍ, [200-]).

Os biomateriais utilizados nas substituições de tecidos moles são muito diferentes dos utilizados para tecidos duros, ossos e dentes, onde os esforços mecânicos definem qual o material mais apropriado de acordo com sua resistência mecânica (KAWACHI et al., 2000). Como biomateriais para tecidos moles são utilizados polímeros ou compósitos de matriz polimérica e para tecidos duros podem ser utilizados cerâmicas, metais e polímeros.

As propriedades físico-químicas dos biomateriais devem ser analisadas antes de sua aplicação, pois são responsáveis pela integração destes ao tecido vivo. As propriedades físicas a serem avaliadas são: área superficial (partículas), formato (peças), porosidade (macro ou micro poros), cristalinidade (cristalino ou amorfo), módulo elástico, resistência mecânica e fadiga. As propriedades químicas são: razão molar cálcio/fósforo, composição química, grau de impureza elementar e substituição iônica na estrutura atômica. Estas propriedades somadas ao ambiente mecânico influenciam o índice de dissolução do material e a indicação ou restrição do biomaterial para aplicação clínica (DALAPICULA et al., 2006; KARAGEORGIU; KAPLAN, 2005; YANG; DENNISON; ONG, 2005; MISCH, 2000).

Dessa forma, os biomateriais devem apresentar propriedades mecânicas, resistência à compressão, flexão, torção e corrosão, flexibilidade e elasticidade, compatíveis com o tipo de aplicação a que se destinam.

A Figura 2.4 mostra as excelentes propriedades mecânicas, módulo elástico e tenacidade à fratura do osso. É possível observar que atualmente nenhum material artificial oferece propriedades ideais para todas as aplicações ósseas, apenas para ossos específicos.

Figura 2.4 – Propriedades mecânicas de materiais naturais em comparação com materiais artificiais (BUTSCHER et al., 2011).

Segundo Hench (1998) a maioria dos implantes em uso possuem problemas de estabilidade interfacial com o tecido hospedeiro, incompatibilidade biomecânica de módulos elásticos, produção de detritos de desgaste e de manutenção de um fornecimento de sangue estável. Os implantes também não possuem a capacidade de autorrecuperação e capacidade de modificar sua estrutura e propriedades em resposta a fatores como carga mecânica e fluxo sanguíneo, características estas importantes do tecido vivo.

O método de esterilização deve ser avaliado para cada tipo de biomaterial, pois pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. A esterilização de polímeros, por exemplo, é muito difícil devido ao seu baixo ponto de fusão, não podendo ser esterilizado em autoclave, e por irradiação com raios gama podem ter suas propriedades alteradas devido a absorção e interação da radiação com o núcleo e com a nuvem eletrônica dos átomos (MELO, 2004), neste caso a esterilização deve ser por produtos químicos ou plasma frio.

2.2.1 Classificação dos biomateriais

Os biomateriais são classificados usualmente de acordo com sua origem, quanto ao seu mecanismo de ação e de acordo com seu comportamento fisiológico (DALAPICULA et al., 2006). Camilo (2006) apresenta em seu trabalho uma classificação para os materiais utilizados na engenharia de tecidos (Figura 2.5).

Os biomateriais são classificados quanto a sua origem como:

- a) Autógeno: o material é retirado do próprio paciente e transplantado de um local para outro. Os tipos podem ser ossos corticais ou osso trabeculado medular, retirado de sítios intra ou extra bucais.
- b) Alógeno: o material é retirado de seres humanos que diferem geneticamente, é obtido em banco de ossos humano, a partir de doadores vivos que estão tendo osso retirado durante cirurgia ou doadores cadavéricos. Para evitar reação do tipo corpo estranho, os aloenxertos são pré-tratados por congelamento, radiação ou agentes químicos.
- c) Xenógeno: o material é retirado de seres de outras espécies, como por exemplo, bovinos.

O enxerto bovino tem se mostrado como uma alternativa para diversas modalidades de implantes, existindo uma variedade de estudos que sustentam as suas indicações (BERGLUNDH; LINDHE, 1997; PIATTELLI et al., 1999; MAIORANA et al., 2005).

d) Aloplásticos (Sintéticos): são dispositivos de origem sintética utilizada para implantação no tecido vivo, como polímeros, biocerâmicas, hidroxiapatita sintética, fosfato tricálcico e os vidros bioativos.

Os biomiméticos são materiais que imitam biologicamente a estrutura porosa da matriz extracelular óssea, sendo eles: colágenos, proteoglicanas, componentes de glicosaminoglicanas e ácido hialurônico e a hidroxiapatita como fase mineral do osso (CAMILO, 2006).

Figura 2.5 – Classificação dos biomateriais com relação à interação com o meio fisiológico (CAMILO, 2006).

Quanto ao mecanismo de ação os biomateriais são classificados em:

- a) Osteoindutores: são materiais capazes de induzir a neoformação óssea em um local não ósseo.

A osteoindução ocorre quando os materiais possuem a capacidade de atrair células mesenquimais, que mais tarde se diferenciara em osteoblastos; em virtude da presença de proteínas morfogenéticas ósseas (BMP) entre seus componentes (DALAPICULA et al., 2006).

O teste clássico para osteoindução é a capacidade da substância produzir um novo osso quando implantada em um modelo de bolsa subcutânea de ratos. Das múltiplas citocinas envolvidas com os muitos aspectos da formação óssea, apenas uma família de proteínas, as proteínas morfogenéticas ósseas, é osteoindutora (RHEE; BODEN, 2005).

Segundo Rhee e Boden (2005), embora seja desejável, nem sempre o uso de um enxerto osteoindutor é necessário e também não garante o sucesso da fusão do enxerto com o osso, enxertos na coluna cervical anterior com enxerto alógeno liofilizado ou com hidroxiapatita apresentam resultados satisfatórios e ambos não possuem a propriedade de osteoindução. Nem todos os enxertos osteoindutores são suficientes para a neoformação óssea, a matriz óssea desmineralizada possui diferentes graus de osteoindutividade, mas como não pode induzir a fusão quando utilizada sozinha na espinha pósterio-lateral é considerada extensora ao invés de substituto ósseo (ULLRICH, 1999).

- b) Osteocondutores: materiais com a capacidade de fornecer um *scaffold* para a formação do novo osso em um ambiente ósseo, mesmo na ausência de fatores osteoindutivos implantados (RHEE; BODEN, 2005).

A osteocondução é caracterizada por um processo de crescimento e invasão de vasos sanguíneos, de tecidos perivasculares e de células osteoprogenitoras do sítio receptor para o enxerto (BAUER; MUSCHLER, 2000; CARVALHO et al., 2004). Biomateriais osteocondutores podem ser gradativamente reabsorvido e simultaneamente substituído por novo tecido ósseo.

- c) Osteogênicos: materiais capazes de promover a formação óssea por carregarem consigo células ósseas.
- d) Osteopromotores: caracterizado pelo uso de meios físicos que promovem o isolamento anatômico de um local, permitindo a seleção e a proliferação de um grupo de células, predominantemente osteoblastos a partir do leito receptor e,

simultaneamente, impedem a ação de fatores concorrentes inibitórios ao processo de regeneração.

2.2.2 Biocompatibilidade

A maneira pela qual a coexistência mutuamente aceitável de biomateriais e tecidos é desenvolvida e sustentada tem sido o foco de atenção na ciência dos biomateriais por muitos anos. Tornou-se claro que existem muitas maneiras diferentes em que os materiais e tecidos podem interagir, de tal forma que esta coexistência pode estar comprometida e a busca de biomateriais que são capazes de fornecer um melhor desempenho em dispositivos foi baseada na aquisição de conhecimento e entendimento sobre essas interações (WILLIAMS, 2008).

Segundo Williams (2008) apesar da palavra biocompatibilidade ser amplamente utilizada na ciência dos biomateriais, ainda existe uma grande incerteza sobre o que realmente significa e sobre os mecanismos dos fenômenos que estão envolvidos e que coletivamente constituem a biocompatibilidade. Como os biomateriais estão sendo utilizados em aplicações cada vez mais diversificadas e complexas, envolvendo a engenharia de tecidos, sensores invasivos, distribuição de medicamentos e sistemas de transfecção gênica, nanotecnologia medicamente orientada e biotecnologia em geral, esta incerteza sobre os mecanismos e as condições para a biocompatibilidade está se tornando um grave impedimento para o desenvolvimento dessas novas técnicas.

Analisando as novas aplicações dos biomateriais, os novos tipos e o comportamento destes em relação ao hospedeiro Williams (2008) redefiniu de forma mais abrangente a palavra biocompatibilidade como sendo a capacidade de um biomaterial executar sua função desejada com relação à terapia médica, sem suscitar quaisquer efeitos indesejáveis locais ou sistêmicos para o destinatário ou beneficiário daquela terapia, mas gerando o mais apropriado benefício ou resposta do tecido naquela situação específica e otimizar o desempenho clinicamente relevante daquela terapia.

Os biomateriais também devem apresentar a propriedade de ser biofuncional, que se refere a propriedades mecânicas e físicas que habilitam um implante a desempenhar a função esperada.

2.3 Biocerâmicas

As biocerâmicas começaram a ser utilizadas com mais intensidade a partir de 1970 para substituir alguns biomateriais como aços, ligas de cobalto e polimetilmetacrilato, que apresentavam problemas como o encapsulamento dos mesmos por tecido granulomatoso (KOKUBO et al., 2004).

Segundo Hench (2006) o uso de cerâmicas para aplicações biomédicas deve-se à sua elevada estabilidade química, melhor biocompatibilidade que a dos metais para diversas aplicações e excelentes propriedades tribológicas.

Do ponto de vista químico, biocerâmicas podem ser produzidas a partir de alumina, zircônia, carbono, fosfatos de cálcio, compostos contendo sílica e de alguns outros compostos químicos. Houve uma evolução cronológica na pesquisa de cerâmicas como substitutos ósseos e atualmente as biocerâmicas são utilizadas em diferentes aplicações por todo o corpo (VALLET-REGÍ; RUIZ-HERNÁNDEZ, 2011).

As biocerâmicas são classificadas em bioinertes (alumina, zircônia) e bioativas (hidroxiapatita e fosfatos de cálcio), sendo que as bioativas podem ser reabsorvíveis ou não absorvíveis.

Cerâmicas bioinertes quase não tem influência sobre o tecido vivo, não desenvolvem atividades fisiológicas ou químicas em contato com o organismo. A ligação entre a cerâmica e os tecidos vizinhos se faz através de um ancoramento mecânico. Ocorre uma separação do material e do tecido adjacente através da formação de uma cápsula fina de tecido fibroso, exemplos de cerâmicas bioinertes são alumina e zircônia.

Bioatividade é considerada como sendo a capacidade de um material se conectar diretamente ao osso, sem a formação de uma cápsula fibrosa interposta entre o biomaterial e o tecido. Há vários fatores que podem afetar a resposta do tecido, como composição química, sítio de implantação, espécies animais e estruturas porosas, com vários elementos a considerar, que possuem dimensões muito diferentes, são eles: ossos com porosidade micrométrica, bioapatitas de tamanho nanométrico, células, que por sua vez, formam o tecido ósseo com tamanhos micrométricos e proteínas, peptídeos e fatores de crescimento ósseo com tamanhos na escala nanométrica (VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004; PEREIRA; VASCONCELOS; ZAVAGLIA, 2006).

Uma importante vantagem das biocerâmicas bioativas, como a hidroxiapatita e os fosfatos de cálcio, é que uma ligação bioativa do implante com o osso tem uma força igual ou superior a do osso depois de 3 a 6 meses. Uma ligação bioativa das fibrilas de colágeno do tecido conjuntivo mole é mais forte do que a ligação coesa das fibras de colágeno. A elevada força de ligação dos tecidos duro e mole com implantes bioativos é devido ao crescimento *in vivo* de uma densa camada de escala nanométrica de aglomerados de cristais de hidroxiapatita carbonatada, que se ligam às fibrilas de colágeno (HENCH, 1998).

Hench (1998) classifica a bioatividade do biomaterial em níveis, medidos através das taxas de ligação óssea ao implante ou a taxa de proliferação óssea na presença de particulados bioativos. Uma gama limitada de composições de vidro bioativo, contendo $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$, que possuem menos de 55 % de SiO_2 possuem um índice elevado de bioatividade e ligações ao osso e tecidos conjuntivos moles. Esses biovidros são classificados com Classe A de bioatividade, que possui a característica de ser osteopromotores e osteocondutivo. Materiais com bioatividade Classe B exibem apenas osteocondutividade. A hidroxiapatita possui bioatividade Classe B.

A osteopromoção ocorre quando o osso se prolifera sobre a superfície particulada de uma massa devido à atividade melhorada dos osteoblastos. A mitose melhorada e a diferenciação de células tronco de osteoblastos estimulados pela reabsorção lenta das partículas bioativas Classe A parecem ser responsáveis pela osteopromoção.

As biocerâmicas reabsorvíveis degradam ao longo do tempo e são substituídas por tecidos endógenos, resultando em um osso normal e funcional, sua capacidade osteocondutora ou a capacidade de permitir a integração dos osteoblastos, levando a formação de osteóide, é uma propriedade chave. A degradação e a taxa de formação de osteóide são variáveis e depende do tipo de material. Tipicamente, as propriedades mecânicas destes materiais são grandemente reduzidas durante o processo de reabsorção, resultando em uma capacidade significativamente diferente de suporte de carga ao longo da osteointegração (BINYAMIN; SHAFI; MERY, 2006).

A osteointegração em implantes é necessária para a fixação mecânica do material ao tecido, pode ser definida como o processo no qual ocorre a unificação do tecido ósseo com o material implantado.

A baixa tenacidade à fratura e o crescimento subcrítico de trincas, em especial em ambiente úmido, são os principais limitantes para aplicação de implantes cerâmicos, já para as cerâmicas porosas a baixa resistência mecânica é o maior desafio a ser resolvido para

implantes biocerâmicos porosos, a fragilidade e a baixa resistência à fadiga fazem com que sejam utilizados principalmente como preenchimentos e recobrimentos.

Uma melhora nas propriedades mecânicas e na tenacidade à fratura pode ser obtida através da adição de reforços na matriz cerâmica. A melhora na tenacidade à fratura pela adição de *whiskers* na matriz é baseada principalmente nos processos de *crack bridging*, *crack deflection* e *crack bridging sliding*, que absorvem a energia de propagação de trinca e eliminam a concentração de tensão na ponta da trinca (FANG; FENG; TAN, 2013).

O reforço obtido por pontes de transferência da propagação da trinca (*crack bridging*) é observado durante a propagação de uma trinca onde características microestruturais tais como fibras, precipitados ou grãos individuais que separam as superfícies como um escudo na frente da trinca, Figura 2.6a (FORTULAN, 1999).

O mecanismo de desvio ou deflexão da trinca (*crack deflection*) ocorre quando a direção de propagação de uma trinca é defletida ou obrigada a desviar do eixo de máxima tensão, como efeito, a tensão máxima no local da trinca é reduzida. Um adicional aumento do reforço é então possível quando uma matriz contém partículas que podem influenciar a direção de propagação de uma trinca, Figura 2.6b ou comum aos *whiskers* quando ocorre o seu deslizamento na matriz Figura 2.6c (FORTULAN, 1999).

Figura 2.6 – Ilustração esquemática do mecanismo de reforço. a) *crack bridging*; b) *crack deflection* e c) *crack bridging sliding* (FORTULAN, 1999).

Segundo Vallet-Regí e Ruiz-Hernández (2011) *scaffolds* de biocerâmicas devem cumprir requisitos de porosidade equivalentes ao osso, para isso é necessário encontrar métodos de conformação que forneçam peças com porosidade interligada, com valores de porosidade na faixa de micrometros, e que preserve as dimensões nanométricas dos materiais precursores. Durante o projeto de materiais porosos com aplicabilidade na área biomédica, é importante levar em consideração a porosidade hierárquica que pode ser encontrado na natureza. Um biomaterial com a mesma estrutura porosa de um tecido natural permitiria que ele desempenhasse um papel semelhante.

A faixa de escala da porosidade de materiais naturais é de milímetros até nanômetros, dependendo do material e sua função dentro do corpo (Figura 2.7). Os diâmetros de poros abaixo de 1 μm são responsáveis pela bioatividade e interação das proteínas. Diâmetros de poro entre 1 e 20 μm determina o comportamento celular e o tipo de células ligadas. A porosidade entre 100 e 1000 μm é responsável pelo crescimento celular, fluxo sanguíneo e resistência mecânica. Poros acima de 1000 μm determinam a forma do implante e sua funcionalidade (VALLET-REGÍ; RUIZ-HERNÁNDEZ, 2011).

Figura 2.7 – Escala de tamanho de materiais naturais e tecnológicos (VALLET-REGÍ; RUIZ-HERNÁNDEZ, 2011).

Segundo Camilo (2010) o projeto de um *scaffold* poroso para aplicações em tecido ósseo deve ter poros com diâmetro médio entre 100 e 400 μm e evitar poros menores que 100 μm no desenho, pois estes são intrínsecos do processo de manufatura, para que não ocorra a presença de poros sem preenchimento. Uma vez que não há crescimento de tecido vascularizado em poros abaixo de 100 μm (HENCH, 1991).

Do ponto de vista estutural as cerâmicas podem ser classificadas como sólidos cristalinos (cerâmicas e cristais), sólidos amorfos (vidros) e sólidos amorfos com núcleos de cristalização (vitro-cerâmicas).

No início dos anos 80 as cerâmicas de fosfato de cálcio, dentre elas a hidroxiapatita, foram consideradas os materiais por excelência para a remodelação e reconstrução de defeitos ósseos, devido às suas semelhanças estrutural, física e química com a matriz mineral óssea e

propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade, que possibilita uma ligação direta entre o implante e o tecido ósseo e permite o crescimento ósseo ao longo de sua superfície (LIU et al., 1997; CARRODEGUAS et al., 1999). Uma forma conveniente de classificar as cerâmicas de fosfatos de cálcio é através da razão molar entre cálcio e fósforo, a Tabela 2.3 ilustra essa classificação e a ocorrência em sistemas biológicos.

Tabela 2.3 – Razão Ca/P dos fosfatos de cálcio e algumas ocorrências.

Nome	Fórmula química	Ca/P	Ocorrência
Fosfato tetracálcico (TTCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	2,00	-
Hidroxiapatita (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	-
Fosfato de cálcio amorfo (ACP) ou HA deficiente em cálcio	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\cong 1,67$	Calcificação de tecido mole.
Fosfato tricálcico (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	Cálculos dentário e urinário, pedras salivares, cáries dentárias, calcificação de tecido mole, cartilagem da artrite.
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	Cálculo dentário e urinário.
Hidrogenofosfato de cálcio diidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	Cálculo dentário, crondrocalcinose, cristalúria, ossos em decomposição.
Pirofosfato de cálcio diidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00	Depósitos de pseudo gotas em fluidos.
Hidrogenofosfato de cálcio (DCPA)	CaHPO_4	1,00	-
Pirofosfato de cálcio (α, β, γ) (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00	-
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,70	-
Diidrogeno fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67	-
Fosfato monocálcico monoidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50	-
Metafosfato de cálcio (α, β, γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,50	-
Apatita	$(\text{Ca}, \text{Z})_{10}(\text{PO}_4, \text{Y})_6(\text{OH}, \text{X})_2$ ($\text{Z} = \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+};$ $\text{Na}^+, \text{K}^+; \text{Y} = \text{HPO}_4^{2-};$ $\text{CO}_3^{2-}; \text{X} = \text{Cl}^-, \text{F}^-$)	Variável	Esmalte, dentina, osso, cálculo dentário e urinário, pedras comuns e calcificação de tecido mole.

Fonte: VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004; KAWACHI et al., 2000, PEREIRA; VASCONCELOS; ZAVAGLIA, 2006.

2.4 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), é uma cerâmica de fosfato de cálcio, que é quimicamente similar a parte mineral dos ossos, sendo um dos poucos materiais capazes de uma ligação direta com o tecido ósseo.

A hidroxiapatita apresenta estrutura cristalina hexagonal (Figura 2.8) com parâmetros de rede $a = 0,95 \text{ nm}$ e $c = 0,68 \text{ nm}$ e o mais provável é que sua célula unitária está organizada ao longo do eixo c , o que poderia justificar uma orientação preferencial que gera um crescimento orientado ao longo do eixo c e uma morfologia em forma de agulha (VALLET-REGÍ; GONZÁLEZ-CALBET, 2004; AOKI, 1991)

Figura 2.8 – Estrutura do cristal de hidroxiapatita.

Os íons da superfície do cristal de hidroxiapatita são hidratados formando uma camada de água e íons em volta do cristal, denominada capa de hidratação, que facilita a troca de íons entre o cristal e o líquido intersticial (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 1995).

Como mostrado no diagrama de equilíbrio de fases de CaO e P_2O_5 , com pressão parcial de água de 500 mm, Figura 2.9, a hidroxiapatita é uma fase estável até a temperatura de 1360°C .

Figura 2.9 – Diagrama de equilíbrio de fases de fosfatos de cálcio.

2.4.1 Aplicações da hidroxiapatita

Nas décadas de 80 e 90 houve um grande interesse no uso da hidroxiapatita densa para implantação e importantes estudos foram desenvolvidos, hoje a hidroxiapatita e os fosfatos de cálcio são utilizados em uma variedade de diferentes aplicações abrangendo todas as áreas do esqueleto, incluindo fusão espinhal, reconstrução craniomaxilofacial, tratamento de defeitos ósseo, tratamento de fraturas, substituição total da articulação (aumento ósseo) e cirurgias de revisão (BEST et al., 2008). Devido a sua propriedade bioativa é utilizada para recobrimento de implantes metálicos permitindo uma ligação direta do osso com o implante, com isso em um período relativamente curto diversas técnicas de deposição em implantes foram desenvolvidas, como *ion sputtering*, plasma spray, sol-gel, eletrolítico, biomimético entre outras (RIGO et al., 1999).

A hidroxiapatita é muito utilizada na área odontológica como enxerto ósseo em casos de perda óssea, pois possibilita o crescimento de um novo tecido ósseo, e também para correções e ganho de volume com finalidade estética. Sendo comercializada na forma de grânulos, blocos porosos e cilindros porosos.

As aplicações da hidroxiapatita dependem das propriedades mecânicas que variam de acordo com o método de conformação das peças e da porosidade. Diversos estudos relatam as propriedades obtidas para a hidroxiapatita (RAMESH et al., 2013; VISWANATH et al., 2010; PADILLA et al., 2005; THANGAMANI; CHINNAKALI; GNANAM, 2002; SUCHANEK; YOSHIMURA, 1998). A Tabela 2.4 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada com os ossos e esmalte dentário.

Tabela 2.4 – Propriedades mecânicas da hidroxiapatita, esmalte e osso.

Propriedade	Esmalte dentário (HA: 92- 97%)	Osso (HA: 60-70%)	HA sinterizada	
			Densa	Porosa
Densidade (g/cm ³)	2,9-3,0	1,5-2,2	3,156	-
Densidade relativa (%)	-	-	95,0-99,8	50-70
Resistência à compressão (MPa)	250-400	140-300	270-900	30-100
Resistência à flexão (MPa)	76	100-200	80-250	-
Resistência à tração (MPa)	10	20-114	90-120	40
Resistência diametral (MPa)	-	-	35-95	-
Módulo de Young (GPa)	40-84	7-30	80-110	-
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	-	2,2-4,6	0,7-1,2	-
Dureza Vickers (GPa)	3,4-3,7	0,4-0,7	3,0-7,0	-
Coefficiente de expansão (10 ⁻⁶)	-	-	11-14	-

Fonte: KANAZAWA, 1989; PEREIRA; VASCONCELOS; ZAVAGLIA, 2006; SUCHANEK; YOSHIMURA, 1998.

A tenacidade à fratura se mostra como um limitante entre a hidroxiapatita densa e o osso, outro limitante biológico-mecânico está relacionado com a regeneração óssea, ou seja, em um osso uma trinca de 100 µm o fragiliza de imediato, mas após certo período de tempo esta desaparece. Em uma cerâmica esta trinca tende a se propagar até a ruptura.

Fang, Feng e Tan (2013) conseguiram aumentar a resistência à compressão da hidroxiapatita através do crescimento *in situ* de *whiskers* de hidroxiapatita, utilizando partículas de CaSO₄.2H₂O que atuaram como agente porogênico e como um catalisador para o crescimento *in situ* dos *whiskers* de hidroxiapatita. Os *whiskers* proporcionaram uma melhor

resistência à compressão e uma porosidade maior, permitindo um aumento de porosidade sem diminuir as propriedades mecânicas. Amostras com porosidade de 42,29 % apresentaram resistência à compressão de $8,93 \pm 0,31$ MPa e amostras com porosidade de 25,97 % tiveram resistência à compressão de $21,7 \pm 4,4$ MPa. De acordo com o autor houve um ganho de 107,7 % em resistência a compressão quando comparado com trabalhos anteriores.

Há uma ampla variação das propriedades mecânicas relatadas para a hidroxiapatita na literatura. Ravaglioli e Krajewski (1992), mediram a resistência à compressão, flexão e torção dinâmica para a hidroxiapatita sinterizada a diferentes temperaturas, os valores são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Porosidade e propriedades mecânicas para a hidroxiapatita sinterizada a diferentes temperaturas.

Propriedade	Temperatura (°C)			
	1150	1200	1250	1300
Resistência à compressão (MN/m ²)	350 ± 35	405 ± 34	486 ± 42	502 ± 49
Resistência à flexão (MN/m ²)	52 ± 8	89 ± 7	91 ± 6	94 ± 7
Torção dinâmica (MN/m ²)	62 ± 5	92 ± 6	81 ± 8	69 ± 3
Porosidade (%)	15	8	3	2

Fonte: RAVAGLIOLI; KRAJEWSKI, 1992.

2.5 Fotopolimerização

A fotopolimerização/fotocura tem recebido atenção especial devido às inúmeras e importantes aplicações na área de materiais, como por exemplo: na odontologia, onde são utilizadas resinas fotopolimerizáveis para restaurações dentárias, na óptica, lentes de contato de polimetacrilato de metila e polimetacrilato de hidroxietila são produzidas por polimerização térmica ou fotoiniciada, nas artes gráficas, no uso de tintas, vernizes e adesivos de fotessecagem rápida, na eletricidade eletrônica, na fabricação de circuitos impressos.

Os processos de fotopolimerização fazem uso da radiação para a polimerização de resinas fotocuráveis. A maioria dos fotopolímeros reagem a radiação na faixa de comprimento de onda ultravioleta, mas alguns sistemas de luz visível também são utilizados. A reação é chamada de fotopolimerização e, geralmente é complexa envolvendo muitos participantes químicos.

Os fotopolímeros são compostos por fotoiniciadores, diluentes reativos, flexibilizantes, estabilizantes e monômeros líquidos. De um modo geral, quando a radiação ultravioleta colide com a resina os fotoiniciadores sofrem uma reação química e se tornam reativos com os monômeros líquidos. Um fotoiniciador reativo reage com a molécula de monômero para iniciar uma cadeia de polímero. Reações subsequentes ocorrem formando a cadeia polimérica e fortes ligações covalentes entre elas (GIBSON, 2010). Há dois tipos principais de fotopolimerização: por radical livre (acrilato) e catiônica (epóxi e vinil éter). As estruturas moleculares desses fotopolímeros são apresentadas na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Estruturas moleculares: a) acrilato, b) epóxi e c) vinil éter.

Na fotopolimerização por radical livre o fotoiniciador se torna reativo, após absorção de luz, reage com uma primeira molécula de monômero para produzir as espécies iniciadoras da cadeia, que reagem com os monômeros formando uma molécula linear por adição de segmentos destes.

O fotopolímero mais comum é o epóxi, contudo o vinil éter está disponível comercialmente. A polimerização catiônica está essencialmente limitada aos monômeros com substituintes contendo elétrons livres e depende da formação e propagação de espécies iônicas positivas (cátions), que são formadas pela energia do laser (GIBSON, 2010; RODRIGUES; NEUMANN, 2003).

Tanto na polimerização radicalar como na catiônica a velocidade de iniciação (v_i) é dada por:

$$v_i = \Phi_i I_a \quad (2.1)$$

Na qual Φ_i é o rendimento quântico de iniciação, I_a é a intensidade de luz absorvida (em unidades de fótons), que pode ser calculada a partir da Lei de Lambert-Beer:

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\varepsilon[C]l}) \quad (2.2)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz incidente, ε é o coeficiente de extinção molar do cromóforo no comprimento de onda de irradiação, $[C]$ é a concentração da espécie absorvente e l é o caminho ótico.

A eficiência de um sistema pode ser descrita pela velocidade de polimerização, v_p , ou pela velocidade de iniciação, v_i , as quais dependem das condições experimentais. De forma absoluta, para sua descrição podem ser utilizados os parâmetros a seguir:

- Rendimento quântico de iniciação (Φ_i), definido como o número de cadeias do polímero iniciadas por fóton absorvido:

$$\Phi_i = \frac{v_i}{I_a} \quad (2.3)$$

- Rendimento quântico de polimerização (Φ_m), definido como o número de unidades do monômero polimerizadas, por fóton absorvido

$$\Phi_m = \frac{v_p}{I_a} \quad (2.4)$$

O rendimento quântico de iniciação leva em conta todos os processos que levam à formação das espécies procedentes da adição ao monômero, portanto depende do rendimento de cruzamento entre sistemas (Φ_{isc}), da eficiência dos radicais fotogerados e da velocidade dos diferentes processos envolvidos.

2.6 Laser

A palavra laser vem do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ou seja, amplificação da luz por emissão estimulada de radiação. Portanto, lasers são dispositivos que geram ou amplificam radiação coerente em frequências nas regiões de infravermelho, visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético. A primeira operação bem sucedida de um dispositivo de laser foi demonstrada pelo físico Theodore Maiman em 1960 utilizando um cristal de rubi (SIEGMAN, 1986; THYAGARAJAN; GHATAK, 2011).

O funcionamento do laser é explicado pela energia atômica e a origem e propagação da luz. O sistema atômico é caracterizado por estados de energia e normalmente os elétrons permanecem no estado de menor energia, podendo ser excitado a um nível de maior energia por diferentes processos. Um dos processos mais importantes de excitação é por colisão com outras partículas, podendo ocorrer também à excitação por absorção de radiação eletromagnética de frequências adequadas, processo conhecido como absorção estimulada. Por outro lado, quando um átomo está no estado excitado este pode fazer a transição para um estado de menor energia através da emissão de radiação eletromagnética, o processo de emissão pode ocorrer espontaneamente, onde um átomo no estado excitado emite radiação na ausência de qualquer radiação incidente e também por emissão estimulada, na qual um sinal incidente de frequência apropriada desencadeia um átomo em um estado excitado para emitir radiação (THYAGARAJAN; GHATAK, 2011; SIEGMAN, 1986; BAGNATO, 2008).

A Figura 2.11 ilustra esquematicamente os processos de absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. As taxas de absorção ou emissão estimulada dependem da intensidade do campo externo e também do número de átomos no nível de maior energia. Quando os átomos decaem de um estado de maior energia para um estado de menor energia ocorre à emissão da mesma radiação que foi incidida sobre eles inicialmente, ou seja, a radiação inicial é duplicada. No laser esse processo ocorre milhares de vezes, sobretudo porque a radiação produzida é refletida pelos espelhos voltando para o meio ativo, amplificando ainda mais a radiação.

Figura 2.11 – Ilustração esquemática dos processos de excitação atômica: a) absorção, b) emissão espontânea e c) emissão estimulada (BAGNATO, 2008).

Os três principais componentes de um dispositivo de laser são o meio ativo, a fonte de bombeamento e o ressonador óptico, Figura 2.12. O meio ativo é constituído por átomos, moléculas ou íons (em estado sólido, líquido ou gasoso) que agem como um amplificador para as ondas de luz, nessa região ocorre a geração de luz e a definição de suas características, como por exemplo, comprimento de onda e cor. Para amplificação o meio tem que ser mantido em um estado de inversão da população, ou seja, o número de átomos em um nível de maior energia deve ser maior que o número de átomos em um nível de menor energia. O mecanismo de bombeamento é o responsável pela obtenção de um estado de inversão da população, ele tem a função de injetar energia no sistema fazendo com que os elétrons passem para os níveis de maior energia do sistema atômico (THYAGARAJAN; GHATAK, 2011). O ressonador óptico é um conjunto de dois espelhos, no qual um reflete totalmente a luz (100 %) e outro que deixa passar apenas uma pequena parte da luz, este reflete 99 % da luz. Assim, a luz gerada no meio ativo é refletida sucessivas vezes, amplificando a energia e tornando-a direcional. Quando o meio ativo é colocado dentro de um ressonador óptico o sistema funciona como um oscilador.

Figura 2.12 – Componentes de um dispositivo de laser.

A cor de um laser é definida pela energia gerada através do decaimento do átomo para um nível de menor energia. Em 1905, Albert Einstein através da teoria de Planck pode explicar o efeito fotoelétrico, Einstein deduziu que a energia de cada fóton é proporcional a frequência da luz. E para cada frequência e comprimento de onda é produzida uma luz com cor específica do espectro eletromagnético visível, Figura 2.13.

Figura 2.13 – Espectro eletromagnético.

A Tabela 2.6 mostra as cores que podem ser produzidas pela luz em uma banda estreita de comprimentos de ondas (luz monocromática).

Tabela 2.6 – Comprimento de onda para cada cor do espectro visível.

Cor	Frequência (10^{14} Hz)	Comprimento de onda (nm)
Violeta	668-789	380-450
Azul	606-668	450-495
Verde	526-606	495-570
Amarelo	508-526	570-590
Laranja	484-508	590-620
Vermelho	400-484	620-750

2.7 Prototipagem rápida

Os processos de prototipagem rápida (PR) consistem basicamente na adição de camadas para confecção de peças em três dimensões, ou seja, a peça é obtida adicionando-se camadas sucessivas de material até a sua geometria final.

A usinagem a verde, outro método de prototipagem rápida, utiliza o processo subtrativo de materiais.

A prototipagem rápida também é conhecida como fabricação sólida com forma livre (SFF – *solid free-form*), impressão tridimensional, produção aditiva e produção em camadas (*Layered Manufacturing*).

Esta técnica permite a obtenção de um protótipo de maneira precisa e rápida a partir do modelo sólido 3D gerado no sistema CAD ou pela conversão de arquivos obtidos de scanners 3D ou tomógrafos. O arquivo é convertido em formato *.stl* (formato de arquivo padrão para PR que cria uma aproximação da superfície da peça usando pequenos triângulos) e posteriormente é dividido em camadas por um algoritmo de fatiamento, onde cada fatia tem espessura entre 0,01 e 1 mm (depende do processo de manufatura e da resolução requerida), criando assim informações detalhadas sobre cada corte transversal.

Todos os processos de prototipagem rápida aditiva existentes atualmente são constituídos por cinco etapas básicas:

1. Criação de um modelo CAD da peça que está sendo projetada;
2. Conversão do arquivo CAD em formato STL;
3. Fatiamento do arquivo STL em finas camadas transversais;
4. Construção do protótipo, deposição de uma camada sobre a outra;
5. Limpeza e acabamento do protótipo.

Na engenharia de tecidos a prototipagem rápida é mais apropriada para aplicação em defeitos de tecido ósseo, onde a alta resolução pode revelar características estruturais da ordem de 5 μm . No caso de tecidos moles, a arquitetura é de difícil definição e uma imagem de alta resolução também é dificultada porque a informação sobre a estrutura é reconstruída em grande parte a partir de espécies histológicas, é difícil identificar contornos de células e separá-las do conteúdo da matriz extracelular. *Scaffolds* de tecidos moles geralmente são construídos com uma grade repetitiva de quadrados, triângulos ou hexágonos (VOZZI; AHLUWALIA, 2008).

Os processos de PR se diferem pelo método utilizado para construção das camadas e pelo tipo de material utilizado. As principais técnicas de prototipagem rápida serão apresentadas a seguir.

2.7.1 Sinterização seletiva a laser (SLS – *Selective Laser Sintering*)

Esta técnica cria objetos sólidos tridimensionais fundindo materiais pulverizados com um laser de CO₂. Uma fina camada de material em pó é espalhada sobre uma base móvel em sentido vertical e um feixe de laser de alta potência varre a camada de pó, de acordo com a geometria da camada, sinterizando as partículas atingidas pelo laser, enquanto as outras áreas do pó permanecem dissociadas. A plataforma é abaixada, uma nova camada de pó é depositada e novamente o laser executa a varredura, este processo se repete até que a peça esteja completa. Ao final do processo o pó não sinterizado pelo laser é removido com auxílio de escova, ar comprimido ou jateamento e pode ser reutilizado (HUTMACHER; WOODRUFF, 2008, OLIVEIRA et al., 2007).

2.7.2 Estereolitografia (SLA – *StereoLithography Apparatus*)

A estereolitografia é um processo de fabricação aditivo que utiliza um polímero fotopolimerizável e um laser ultravioleta para construção de modelos tridimensionais. O modelo é construído sobre uma plataforma móvel com deslocamento vertical. Essa plataforma se desloca em um banho líquido de resina epóxi ou acrílica até ser coberta por uma camada de resina equivalente à espessura da camada que será fabricada, o laser traça a primeira camada de acordo com a geometria da peça solidificando a seção transversal do modelo e deixando as demais áreas líquidas. A plataforma é abaixada novamente e o processo de polimerização é repetido para a formação de uma nova camada, esse processo é repetido até a finalização do protótipo. Em seguida, a peça é removida do banho e lavada para retirada do excesso de resina e é introduzida em um forno de radiação ultravioleta para cura completa (HUTMACHER; WOODRUFF, 2008, GORNI, 2001).

2.7.3 Modelagem por deposição de material fundido (FDM – *Fused Deposition Modeling*)

Na tecnologia de FDM filamentos de resina termoplástica são aquecidos e extrudados através de um bico de extrusão, que se move no plano x - y . Esse bico deposita filetes do polímero extrudado sobre uma plataforma que se move na direção z . A cada camada depositada a plataforma abaixa para deposição de novas camadas até a construção total do protótipo. Paralelamente à construção da peça, é construído seu suporte que é removido após a finalização do processo de construção.

Peças são construídas camadas a camadas com a espessura da camada variando de acordo com o tamanho do bico escolhido.

2.7.4 Impressão tridimensional (3DPrint)

A impressão tridimensional cria um objeto pela deposição de um fluido ligante sobre camadas de pó. A máquina de impressão tridimensional inicia o processo de construção de peça depositando uma camada de pó, sobre a qual o fluido ligante é depositado na forma da seção da peça, representando a fatia inicial do modelo, muito parecido com uma impressora de jato de tinta quando imprime em uma folha de papel. A camada de pó é então baixada, e uma nova camada de pó é depositada sobre a primeira camada e novamente o fluido ligante é depositado, compondo a fatia seguinte do modelo que se consolida com a anterior através do ligante. Esse processo é repetido para todas as camadas da peça até que ela seja impressa por completo. Uma vez que a peça foi impressa totalmente, o pó que não recebeu o fluido ligante é removido, a peça é então limpa e o protótipo está pronto.

A Figura 2.14 ilustra o processo de impressão tridimensional, que tem como vantagem adicional sobre a maioria dos processos de prototipagem a não necessidade de imprimir o material suporte, pois o próprio pó que não recebeu ligante tem a função temporária de suporte (estrutura) da peça em impressão. O pó (suporte) é removido, peneirado e seco, e pode então ser reutilizado (MEIRA et al., 2013).

Figura 2.14 – Processo de impressão tridimensional (MEIRA et al., 2013).

2.7.5 Usinagem a verde

A usinagem a verde é um método alternativo para a fabricação rápida de peças cerâmicas em formatos complexos, onde a cerâmica é usinada no estado verde, não sinterizada, através da tecnologia CAD/CAM.

Processos de usinagem a verde para modelar cerâmica, geralmente são empregados para pequenos volumes, alta precisão, formatos complexos e são economicamente viáveis. A usinagem é controlada através de comando numérico (CNC), onde um modelo CAD 3D é decomposto ou cortado em representações de finas camadas longitudinais e cada camada é seletivamente removida até se alcançar o formato e as dimensões desejadas.

Atualmente esta técnica é muito empregada na fabricação de biocerâmicas como implantes ortopédicos e dentários.

2.7.6 Comparação entre as técnicas de prototipagem rápida

A Tabela 2.7 apresenta uma comparação entre as técnicas de prototipagem rápida, mostrando as principais vantagens e desvantagens de cada método.

Tabela 2.7 – Comparação entre técnicas de prototipagem rápida.

Técnica	Princípio	Vantagens	Desvantagens
3DPrint		- Ampla gama de materiais podem ser utilizados; - Não é necessário estruturas de suporte; - Custo eficiente.	- Pouca resistência à verde; - Pó pode ficar preso dentro do corpo; - Retirada de excesso de pó dificultada devido à fraca ligação entre as partículas.
SLS		- Altas propriedades mecânicas; - Não é necessário estruturas de suporte.	- Alta temperatura de processamento; - Pó pode ficar preso dentro do corpo.
SLA		- Alta precisão.	- É necessário polímero fotopolimerizável; - É necessário estruturas de suporte.
FDM		- Não é necessário estruturas de suporte; - Pó não fica preso.	- Polímeros termoplásticos são necessários; - Anisotropia mecânica; - Altas temperaturas.

Fonte: BUTSCHER et al., 2011.

As tecnologias de PR que processam pó (SLS e 3DPrint) tem a vantagem da porosidade em relação às demais técnicas para aplicação em *scaffolds*. Entre todas as técnicas de prototipagem existentes, as que utilizam pó oferecem maior liberdade geométrica visto que o próprio pó atua como suporte, favorecendo a construção de estruturas suspensas e/ou com inclinação negativa. Por outro lado, possuem a desvantagem, especialmente a tecnologia 3DPrint, de apresentar menor resistência mecânica (OLIVEIRA et al., 2007).

No caso da porosidade tem a desvantagem da dificuldade de retirar o pó livre (fluidez).

2.7.7 Prototipagem rápida de biocerâmicas

São apresentados alguns estudos que utilizaram as técnicas de prototipagem rápida para obtenção de biomateriais cerâmicos.

Warnke et al. (2010), investigaram a biocompatibilidade de *scaffolds* de hidroxiapatita e fosfato tricálcico produzidos por impressão 3D e sinterizados e a capacidade destes em promover a proliferação de osteoblastos humanos em comparação com o material comumente utilizado em substituição óssea BioOss®. Como matéria-prima para a prototipagem foi utilizado granulados obtidos em *spray-dryer* de hidroxiapatita e fosfato tricálcico e foram confeccionados cubos de 5 x 5 x 5 mm. Os cubos prototipados apresentaram poros uniformes com tamanho médio de 0,5 mm. Os dois *scaffolds* impressos e sinterizados foram colonizados por osteoblastos humanos, porém o *scaffold* de hidroxiapatita apresentou mais células e biocompatibilidade superior ao BioOss®, que foi mais compatível que o *scaffold* de fosfato tricálcico. Os autores afirmam que trabalhos futuros podem se concentrar na produção de *scaffolds* de compósitos de HA/TCP, que é possível através da técnica de impressão 3D e que outras modificações podem permitir a integração de canais vasculares e nervosos dentro do *scaffold* e que em um futuro próximo talvez possam ser realizadas com as técnicas de prototipagem rápida formas complexas de superfícies articulares côncavas e convexas.

Em seu trabalho Butscher et al. (2011), revisaram o uso das técnicas de prototipagem rápida por *3DPrint*, SLS, SLA e FDM comparando os métodos utilizados, em particular a *3DPrint* e discutiram as possibilidades das técnicas e limitações desta no campo da engenharia de tecidos. Concluíram que a *3DPrint* apresenta vantagens como uma ampla variedade de materiais, desde que em forma de pó, e liberdade geométrica limitada pela resolução, o processo é razoavelmente rápido e valioso para avaliação sistemática e aplicações industriais. O exterior do *scaffold* é limitado pela espessura da camada do processo de *3DPrint* e pelo tamanho dos grãos do pó (determinam a rugosidade da superfície).

Butscher et al. (2012), buscaram melhorar o entendimento das propriedades relevantes do pó e a qualidade de impressão em equipamentos de impressão tridimensional

para proporcionar melhoras na impressão de *scaffolds* para aplicações médicas. Os autores analisaram alguns parâmetros do pó de β -TCP, como tamanho de partícula, fluidez, rugosidade e molhabilidade, e a precisão de impressão. Esses parâmetros do pó são considerados como fatores chave para o resultado final na impressão tridimensional. De acordo com os autores resultados promissores podem ser esperados para tamanho médio de partículas entre 20 e 35 μm , taxa de compactação de 1,3-1,4, fluidez de 5 a 7 e rugosidade de superfície da camada de pó de 10-25 μm .

Seitz et al. (2005), relatam um processo de impressão tridimensional para *scaffolds* cerâmicos porosos para substituição óssea com poros totalmente interconectados para reparação de defeitos ósseos de trauma ou doença. Para fabricação dos *scaffolds* foi utilizado pós de HA modificada e uma máquina 3D projetada e construída em parceria com Generis GmbH (Augsburg, Germany). Os corpos verdes impressos de cerâmica (com dimensões de projeto de 11 mm de diâmetro, 11,25 mm de altura, com estrutura de canal com seção transversal quadrada de 0,75 x 0,75 mm²) foram consolidados em uma temperatura de 1250 °C em forno de alta temperatura em atmosfera ambiente. Um cilindro simples de 15 mm de diâmetro e 30 mm de altura foi prototipado para ensaio mecânico. Os protótipos foram fabricados e caracterizados com sucesso, mostrando que é possível obter peças com canais internos com uma dimensão de até 450 μm e estruturas de parede com espessura de até 330 μm . As dimensões gerais das peças impressas foram 3 % menores que as de projeto e a retração de sinterização das peças do ensaio mecânico de 18 a 20 %. A resistência mecânica de compressão das peças de teste denso foi de até 22 MPa. Os autores propõe que os *scaffolds* obtidos podem ser utilizados na engenharia de tecidos de implantes ósseos utilizando células derivadas de pacientes que são semeadas nos *scaffolds*.

Chua et al. (2004), analisaram a viabilidade de utilização da técnica de SLS para fabricação de *scaffolds* para engenharia de tecidos. Um biocompósito de 30 wt% PVAI e 70 wt% HA foi usado em SLS para estudar a viabilidade da mistura no desenvolvimento de *scaffolds*. A mistura de biocompósito foi submetida à sinterização a laser para produzir os *scaffolds* com diâmetro de 16 mm e espessura de 0,762 mm, que foram caracterizados por MEV e DRX. A bioatividade também foi testada imergindo as amostras em SBF. Os pós misturados fisicamente geraram amostras com boa interconectividade de microporos e reprodutibilidade. O teste de bioatividade mostrou que a sinterização a laser não afetou a composição química da HA na matriz de PVAI. Segundo os autores os resultados mostram

que os *scaffolds* produzidos por SLS tem bom potencial para aplicação em engenharia de tecidos.

Schumacher et al. (2010), prepararam *scaffolds* de hidroxiapatita e β -TCP com porosidade interconectada pela técnica de prototipagem rápida por molde negativo. Os moldes com os padrões de porosidade foram manufaturados em uma impressora de cera e subsequentemente impregnados com as barbotinas cerâmicas. A cera foi removida por pirólise durante a sinterização da cerâmica. A porosidade dos corpos de prova variou entre 26,0 e 71,9 vol% com diâmetro de poros de aproximadamente 340 μm , a resistência à compressão foi de 5,6-27,6 MPa. O valor máximo foi para a composição com 60 wt% de hidroxiapatita e 26,0 vol% de porosidade aberta e o pior resultado (5,6 MPa) foi para a composição com 20 wt% de HA e 80 wt% de TCP. Com base nos resultados os autores concluem que a técnica de impressão em cera permite o processamento de *scaffolds* de cerâmica de Ca-P com geometria altamente definida, sendo bem adequada para a manufatura de *scaffolds* para a engenharia de tecidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na busca da prototipagem rápida da hidroxiapatita de origem bovina foi elaborado um planejamento experimental com início na preparação da matéria-prima obtida a partir de fêmures bovinos e o processamento do pó para a obtenção de alta reatividade.

Com o material caracterizado foram selecionadas técnicas de prototipagem rápida, usinagem a verde, *3DPrint* e SLB para estudos.

A usinagem a verde que é um processo subtrativo foi considerado como padrão para propriedades mecânicas, então foi aplicada inicialmente para obtenção de cilindros pelos quais se obteve valores considerados máximos de propriedades como resistência mecânica, densidade e dureza. Permitiu também o desenvolvimento do pó para manufatura.

A técnica *3DPrint* foi selecionada devido a sua simplicidade tecnológica e também que no pó se concentra a maior informação técnico-científica que é de interesse do presente grupo de pesquisa.

A técnica SLB é a que contempla ao grupo de pesquisa todo contexto tecnológico da máquina à matéria-prima (cerâmica + resina) e foi considerado de grande oportunidade de um desenvolvimento integrado.

Excetuando a usinagem a verde que também é considerada por alguns pesquisadores como uma forma de prototipagem rápida (processo subtrativo de materiais) as demais técnicas propostas são de baixa pressão de conformação, o que, exigirá alta reatividade do pó. Esta alta reatividade é obtida pela diminuição do tamanho de partículas em processo de moagem. Para preparo do pó reativo a hidroxiapatita foi moída em moinho de bolas e moinho vibratório, foram adicionados os ligantes (PVB e PVAI) e em seguida foi seca para obtenção dos aglomerados.

No fluxograma da Figura 3.1 é apresentada a sequência experimental dos ensaios realizados para caracterização da hidroxiapatita e de obtenção dos corpos de prova.

Com o intuito de melhorar a tenacidade à fratura da hidroxiapatita esferas de alumina e também *whiskers* de alumina foram adicionados na composição dos pós em uma segunda etapa do trabalho, a preparação dos corpos de prova seguiu os parâmetros com melhores resultados obtidos neste trabalho, Figura 3.2.

A Figura 3.3 ilustra a sequência para a prototipagem rápida aditiva, SLB e *3DPrint*.

Figura 3.1 – Diagrama de fluxo da metodologia.

Figura 3.2 – Manufatura e ensaios para as composições de hidroxiapatita com reforço.

Figura 3.3 – Etapas para prototipagem rápida aditiva.

3.1 Processamento da hidroxiapatita

Neste trabalho foi utilizada a hidroxiapatita obtida a partir do tecido ósseo de origem bovina (fêmur) proveniente de gado rastreado com idade de abate, proveniente de rebanho brasileiro e adquirido de frigorífico com autorização de funcionamento do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. De acordo com o enquadramento de risco geográfico emitido pelo Código Zoosanitário Internacional e pelo *Scientific Steering Committee – European Commission* (SSCEC agosto de 2005) o Brasil é livre de Encefalopatia Espongiforme Bovina (EEB) e o país também se declara livre da Encefalopatia Espongiforme

Bovina através da portaria 516/97. Os tecidos ósseos utilizados na produção da hidroxiapatita eram provenientes de animais cadastrados no sistema brasileiro de rastreabilidade bovina e bubalina – SISBOV.

O processamento do tecido ósseo para obtenção da hidroxiapatita seguiu os procedimentos operacionais padrão (POP) da empresa Critéria Indústria e Comércio de Produtos Medicinais e Odontológicos Ltda. e foi realizado nas instalações da empresa para evitar a contaminação e garantir a qualidade do material.

O material passou por processos químicos para retirada da matéria orgânica. Após este processo amostras foram enviadas para o Instituto Adolpho Lutz para realização de análise química para comprovar a ausência de metais pesados na composição do osso e análise citotóxica para comprovar a ausência de contaminação biológica. Uma vez que o resultado da análise não apresentou metais pesados na composição do tecido ósseo e ausência de citotoxicidade, este foi liberado para ser utilizado na produção da hidroxiapatita em grânulos. O processamento seguiu as etapas descritas no fluxograma apresentado na Figura 3.4.

3.1.1 Caracterização da hidroxiapatita

Para caracterização da hidroxiapatita se realizou análises de difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas no Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares – IPEN.

Para o ensaio de difratometria de raios X foi utilizado o difratômetro de raios X Multiflex, da Rigaku, no Laboratório de Difração de Raios X do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM/IPEN.

Os dados foram comparados com os resultados das análises de DRX e FTIR feitas na hidroxiapatita padrão na forma de pó da Sigma-Aldrich, que possui grau de pureza de 99,95%, peso molecular de 502,31 g/mol, densidade relativa de 3,140 g/cm³, é insolúvel em água e é autorizada para uso médico.

Foi realizada a análise de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence* – WDXRF) para verificar se a composição química está de acordo com a norma ASTM F1185-03, que determina a concentração máxima de metais pesados permitidos para a hidroxiapatita obtida de origem natural. A amostra foi

analisada em espectrômetro RIX3000, Rigaku, no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA do IPEN.

A densidade real da hidroxiapatita foi medida através do picnômetro de hélio da Micromeritics AccuPyc 1330.

Figura 3.4 – Fluxograma de processamento para obtenção da hidroxiapatita.

3.2 Matérias-primas

Os materiais utilizados na manufatura das peças de hidroxiapatita bovina para realização dos ensaios de resistência à flexão, microdureza Vickers, tenacidade à fratura, densidade aparente, porosidade e MEV foram:

- Álcool polivinílico (PVAI), fórmula molecular $(C_2H_4O)_n$, como agente ligante;
- Poliacrilato de amônia, como defloculante do sistema aquoso;
- Polivinil Butiral (PVB) (Butvar B98) como agente ligante;
- Ácido para-aminobenzóico (PABA) como defloculante do sistema alcoólico;
- Álcool isopropílico como solvente do ligante e meio líquido da barbotina.

Após a realização dos primeiros ensaios de dureza deste trabalho observou-se que a hidroxiapatita possui baixa tenacidade à fratura, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas foram preparadas composições contendo elementos de reforço na matriz de hidroxiapatita. O material de reforço selecionado foi o *whiskers* de alumina. A alumina é um material bioinerte, que possui alta dureza, alta resistência ao desgaste, alta resistência mecânica a compressão e alta rigidez.

Segundo Stokes apud Richerson (1992) *whiskers* de alumina apresentaram resistência à tração de 16 GPa enquanto de alumina policristalina de 400 MPa, então a introdução destes *whiskers* na matriz de hidroxiapatita prevendo tenacificação por deflexão de trinca ou deslizamento das fibras é altamente motivadora e foi experimentada.

Os *whiskers* utilizados foram o da Sigma-Aldrich, suas especificações estão apresentadas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Especificações dos *whiskers* de alumina.

Especificações dos <i>whiskers</i> de alumina	
Fórmula molecular	Al_2O_3
Peso molecular	101,96 g/mol
Diâmetro	2 a 4 nm
Comprimento	200 a 400 nm
Perda ao fogo	15,9 %

A Figura 3.5 mostra as imagens de MEV dos *whiskers* de alumina. É observada a presença de aglomerados.

Figura 3.5 – Imagem por MEV dos *whiskers* de alumina em diferentes magnificações.

Também foi utilizada como reforço a alumina calcinada 1000 SG (ALMATIS, Inc.) com diâmetro médio equivalente da partícula de $0,4 \mu\text{m}$ e densidade de $3,99 \text{ g/cm}^3$.

Nesta etapa a moagem foi realizada apenas em meio alcoólico, pois este meio apresentou melhores resultados que a moagem em meio aquoso. A Tabela 3.2 mostra a composição das barbotinas com alumina ($\text{HA} + \text{Al}_2\text{O}_3$) e com *whiskers* de alumina ($\text{HA} + \text{whiskers}$).

Tabela 3.2 – Composição dos pós de hidroxiapatita com reforço.

	Hidroxiapatita (vol%)	Alumina (vol%)	Whiskers alumina (vol%)
HA + Al_2O_3	99	1	-
HA + <i>whiskers</i>	99	-	1

3.3 Preparo das barbotinas e moagem

Foi realizada a moagem da hidroxiapatita, pois quanto menor o tamanho das partículas maior a reatividade entre elas (maior superfície total a ser eliminada na sinterização) reduzindo a temperatura e o tempo necessário da sinterização e também a porosidade final do cerâmico.

Foram adicionados os ligantes (PVAI e PVB), pois estes conferem plastificação e resistência a verde após a conformação.

Para moagem da hidroxiapatita e obtenção de um pó submicrométrico foi utilizado um jarro de polietileno com altura de 85 mm e volume de 300 cm³ (Figura 3.6) carregado com 40 vol% (500 g) de elementos de moagem, no caso, esferas de zircônia 3Y Ø 10 mm, perfazendo um volume útil de 100 mL. O jarro foi carregado com uma barbotina numa concentração de 30 vol% de sólidos e colocado em moinho de bolas com velocidade de 104 rpm por 24, 48, 72 e 96 horas e em moinho vibratório por 24 e 48 horas.

Figura 3.6 – Jarro utilizado para moagem carregado com a barbotina.

Primeiramente foi realizada a moagem em meio aquoso e o jarro foi carregado com barbotina de composição: 30 vol% de hidroxiapatita, 0,5 vol% de etileno glicol, 0,5 vol% de poliacrilato de amônia e 69 vol% de água destilada. Após as 96 horas de moagem em moinho de bolas e 48 horas em moinho vibratório foi adicionado 1,5 % em massa (da hidroxiapatita) de álcool polivinílico (PVAI), já solubilizado na relação 1:10 PVAI/água, e o jarro foi

colocado por 2 horas no moinho de bolas para homogeneização, em seguida o jarro foi descarregado e a barbotina seca em banho-maria.

Foram realizados dois tipos de moagens da hidroxiapatita em meio alcoólico. Na primeira moagem o jarro foi carregado com 30 vol% de hidroxiapatita, 70 vol% de álcool isopropílico e 0,05 wt% de PABA (ácido para aminobenzóico) e foi colocado por 96 horas em moinho de bolas. Após esse período foi adicionado 1,2 % em peso de PVB (polivinil butiral) sobre o peso de HA, que foi misturado e homogeneizado em moinho de bolas por 2 horas. O jarro foi descarregado e a barbotina seca com soprador de ar quente a aproximadamente 80 °C.

Na outra moagem o jarro foi carregado com a mesma proporção e foi colocado por 48 horas em moinho de bolas e 48 horas em moinho vibratório. Nesta moagem para a manutenção da baixa viscosidade da barbotina foi adicionado mais defloculante (PABA) após 24 horas de moagem no moinho vibratório. Após as 96 horas de moagem foi adicionado 1,2 % em peso de PVB sobre o peso da HA e novamente foi necessário a adição de PABA na barbotina para manutenção da baixa viscosidade. A quantidade total de PABA utilizado durante a moagem em moinho de bolas e vibratório foi de 0,32 % em peso de hidroxiapatita. Após a mistura e homogeneização por 2 horas em moinho de bolas foi realizado o descarregamento do jarro e a barbotina foi seca com soprador de ar quente.

O processamento dos pós de hidroxiapatita com alumina e *whiskers* de alumina na composição foi realizado em meio alcoólico. O jarro foi carregado com 30 vol% de hidroxiapatita, 70 vol% de álcool isopropílico e 0,05 wt% de PABA e colocado em moinho de bolas por 48 horas e em moinho vibratório por 48 horas, após este período foi adicionado a barbotina o *whiskers* de alumina ou a alumina e o jarro colocado em moinho bolas por 1 hora para mistura e homogeneização. Em seguida foi adicionado a barbotina 1,2 wt% de PVB e novamente o moinho foi colocado por 2 horas em moinho de bolas. Durante a moagem foi necessária a adição de PABA para manutenção da baixa viscosidade da barbotina.

Todos os pós preparados foram granulados e classificados em malhas (peneiras) de aço inoxidável de #200 mesh $\leq 75 \mu\text{m}$.

A moagem da hidroxiapatita para realização da prototipagem rápida por laser azul foi realizada em meio alcoólico e não foi adicionado o ligante.

3.3.1 Medida de tamanho de partículas

Para verificar o tamanho médio de partículas após o processo de moagem foram realizados ensaios de medida de tamanho de partículas antes da adição do ligante no equipamento Sedigraph 5000ET da Micromeritics.

3.4 Prensagem isostática

A compactação do pós de hidroxiapatita para a usinagem a verde foi realizada com prensagem isostática a 100 MPa.

Os pós de hidroxiapatita com alumina e *whiskers* de alumina na composição foram prensados isostaticamente a 200 MPa, em prensa isostática projetada e construída no Laboratório de Tribologia e Compósitos da Escola de Engenharia de São Carlos, Figura 3.7.

Figura 3.7 – Prensa isostática (FORTULAN et al., 2014)

Os tarugos prensados foram tratados termicamente em estufa a 100 °C por 12 horas. O tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do PVB ($T_g = 72-78$ °C) proporciona uma maior plasticidade na película do polímero e alivia o stress residual gerado durante a compactação (MARGARIDO et al., 2014).

3.5 Usinagem a verde

As amostras manufaturadas através da usinagem a verde serão o padrão referencial das propriedades mecânicas da hidroxiapatita e também para definir qual a melhor temperatura de sinterização, para obtenção de menor porosidade e menor tamanho de grãos e consequentemente melhores propriedades mecânicas, sem que ocorra a decomposição da hidroxiapatita em outros fosfatos.

Após prensagem isostática as amostras foram usinadas em uma máquina de usinagem a verde (MARGARIDO et al., 2014) equipada com cabeçote aerostático (*dicing spindle* D05716/3 of 2.4 kW produzido pela Load Point bearings Limited-UK) que garante o mínimo de vibração preservando a introdução de defeitos críticos. Foram utilizados os seguintes parâmetros de usinagem: rotação dos tarugos a 600 rpm por servomotor; rebolo de alumina eletrofundida branca; grãos de #80 mesh, liga vítrea: 75X6X19 38A80 IVH 45 M/S produzido pela Norton (Saint Gobain Abrasives Ltda.) com velocidade periférica de 30 m/s; velocidade de avanço versus profundidade (por servomotor) variando de 2 mm/s x 0,5 mm nos 1°, 2°, 3° e 4° passes; 1,3 mm/s x 0,4 mm no 5° passe; 1,3 mm/s x 0,3 mm no 6° passe; 0,8 mm/s x 0,2 mm no 7° passe e 0,8 mm/s x 0,1 mm no 8° passe; diâmetro final à verde dos corpos de prova de 7 mm.

A Figura 3.8 mostra a máquina utilizada para a usinagem dos corpos de prova e um tarugo sendo usinado.

Figura 3.8 – Imagem da máquina e operação de usinagem.

3.6 Análise termogravimétrica (ATG)

Foi realizada a análise termogravimétrica dos ligantes PVB e PVAI, do defloculante PABA e da resina acrílica fotopolimerizável em equipamento Shimadzu TA 60WS no Laboratório de Corrosão e Tratamento de Superfícies no IPEN, com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de ar.

3.7 Sinterização

A sinterização da hidroxiapatita foi feita para consolidação das partículas, densificação (redução da porosidade e aumento da densidade volumétrica) e aumento da resistência mecânica, sendo realizada em forno tipo câmara Lindberg Blue/M em atmosfera de ar, da temperatura ambiente até 160 °C com taxa de aquecimento de 2,7 °C/min, depois até 600 °C a 4 °C/min, em seguida até 1100 °C a 5 °C/min e, finalmente até a temperatura máxima (1200 °C, 1250 °C, 1300 °C, 1350 °C ou 1400 °C) a 6 °C/min, com patamar de 120 minutos seguido de resfriamento do forno (até temperatura ambiente). A Figura 3.9 mostra a curva de sinterização para a temperatura máxima de 1300 °C. De acordo com o diagrama de fases em temperaturas próximas a 1400 °C a hidroxiapatita perde sua água estrutural e se converte em α -TCP e $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$. A hidroxiapatita sinterizada em atmosfera ambiente entre 1200-1300 °C tem essencialmente como produto cristalográfico a apatita (ZHOU et al., 1993). Neste trabalho procurou-se manter a fase apatita e, portanto foram selecionadas temperaturas próximas a 1300 °C.

Após a queima foi calculada a taxa de retração das amostras utilizando um paquímetro digital da Mahr, modelo 16ES.

Figura 3.9 – Curva de sinterização.

3.8 Densidade aparente e porosidade

Os valores de densidade e porosidade aparente das peças foram obtidos pelo método de imersão, baseado no princípio de Arquimedes, utilizando água como fluido, conforme a norma ASTM C373-88 (2006). O experimento foi realizado com cinco amostras em uma balança analítica Shimadzu, modelo AUW 220D com precisão de 0,01 mg.

Após a obtenção das massas seca, imersa e úmida foi possível calcular a densidade aparente, porosidade aparente e porosidade total utilizando as equações abaixo:

$$D_{ap} = [M_s / (M_u - M_i)] \times \rho_{\text{água}} \quad (3.1)$$

$$P_{ap} = \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \times 100 \quad (3.2)$$

$$P_{total} = 100 - \frac{D_{ap}}{D_{HA}} \quad (3.3)$$

em que D_{ap} é a densidade aparente, M_s é a massa seca, M_u é a massa úmida, M_i é a massa imersa, $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água, P_{ap} é a porosidade aparente, D_{HA} é a densidade da hidroxiapatita e P_{total} é a porosidade total.

3.9 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à ruptura por flexão 3 pontos das amostras foram realizados em cinco amostras cilíndricas de acordo com a norma ASTM C1684-08 utilizando a Máquina Universal de Ensaio da EMIC com velocidade do travessão de 0,5 mm/min com célula de carga de 2 kN.

Na segunda etapa do trabalho os ensaios de resistência à flexão para as amostras de hidroxiapatita, hidroxiapatita com alumina e hidroxiapatita com *whiskers* de alumina foram realizados utilizando a máquina hidráulica de ensaios, Bionix 370.02 produzida pela MTS com célula de carga de 1500 kg, *span* de 20 mm e velocidade de avanço 0,2 mm/min. A

Figura 3.10 mostra a máquina utilizada nos ensaios e o posicionamento do corpo de prova para o ensaio de flexão.

Figura 3.10 – a) Máquina Bionix MTS e b) posicionamento do corpo de prova para realização do ensaio.

3.10 Preparação das amostras

Para realização dos ensaios de microdureza Vickers, tenacidade à fratura, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) as amostras foram embutidas em resina epóxi e desgastadas em meio aquoso em lixas de carbeto de silício de #240, #320, #400, #600 e #1500 mesh, respectivamente. O polimento foi realizado com pastas diamantadas de 9 μm e 1 μm .

Para o ensaio de MEV as amostras polidas foram desembutidas da resina epóxi e atacadas termicamente ao ar em temperatura de 94 % da temperatura de sinterização com

patamar de 6 minutos para revelação dos contornos de grãos. A curva de aquecimento foi a seguinte: T_{amb} até 800 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min (conservadora para proteção da resistência elétrica do forno) e 800 °C até T_{atq} a 10 °C/min (aquecimento considerado rápido para não interferência na sinterização já realizada). A Tabela 3.3 mostra a temperatura de ataque para cada temperatura de sinterização.

Tabela 3.3 – Temperatura de ataque das amostras.

Temperatura de sinterização (°C)	Temperatura de ataque (T_{atq}) (°C)
1200	1128
1250	1175
1300	1222
1350	1269
1400	1316

3.11 Microdureza Vickers

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados no Laboratório de Transformações de Fases do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos com microdurômetro VMHT Mot Leica® com indentador Vickers. Foram realizadas 10 (dez) indentações. O carregamento utilizado foi de 100 gf durante um período de 15 segundos para cada indentação.

3.12 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura foi calculada através da indentação Vickers, esta técnica tem sido bastante utilizada para estudar o comportamento de fratura de biomateriais e tecidos duros (KRUZIC et al., 2009; MULLINS; BRUZZI; McHUGH, 2007; MARSHALL et al. 2001). Também se tornou muito difundido para materiais frágeis, principalmente vidros e cerâmicas, pois pode ser realizado em pequenas amostras, a preparação das amostras é relativamente simples, sendo necessário apenas uma superfície plana e polida, o penetrador de

diamante é utilizado universalmente para medida de dureza, o comprimento da trinca pode ser medido oticamente sem dificuldade, o teste é rápido e de baixo custo.

Na literatura há diversos modelos para o cálculo da tenacidade por indentação (PONTON; RAWLINGS, 1989; QUINN; BRADT, 2007). Estes se baseiam em dois modelos de trincas: radial mediana (Figura 3.11a) e trincas Palmqvist (Figura 3.11b). Lawn, Evans e Marshall (1980) modelou o comportamento elástico/plástico sobre a indentação assumindo que um sistema de trincas radiais medianas é criado devido a tensão de descarregamento, Equação 3.4.

$$K_{1c} = A \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (3.4)$$

Em que P é a carga aplicada, E é o módulo de Young, H é a microdureza Vickers, c é o comprimento da trinca medido a partir do centro da indentação e A é uma constante determinada empiricamente por Anstis et al. (1981), com valor de $0,016 \pm 0,004$ baseado em um ajuste dos dados experimentais utilizando independentes medições de tenacidade à fratura para vários materiais cerâmicos.

Os modelos de Niihara, Morena e Hasselman (1982) levam em consideração a razão c/a para determinar se as trincas formadas no interior do material durante a indentação são do tipo radial mediana ou Palmqvist, segundo os autores se a razão c/a for maior ou igual a 2,5 a morfologia das trincas no interior do material é do tipo radial mediana e se $c/a \leq 2,5$ são do tipo Palmqvist.

Neste trabalho a relação c/a foi maior que 2,5 e, portanto a tenacidade à fratura foi calculada pela Equação 3.4. Os ensaios foram realizados em microdurômetro VMHT Mot Leica® com indentador Vickers com carga de 100 gf durante um período de 15 segundos para cada indentação. Foram realizadas 12 (doze) indentações em cada amostra. O comprimento das trincas foi medido em microscópio com um aumento de 500 x. Para o cálculo o valor do módulo de Young utilizado foi de 118,8 GPa, valor este encontrado para a hidroxiapatita sinterizada a 1300 °C por Rapacz-Kmita, Slósarczyk e Paszkiewicz (2006).

Figura 3.11 – Esquema idealizado do plano de visão e corte da seção transversal da indentação Vickers: a) trincas radiais medianas e b) trincas Palmqvist.

3.13 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X para identificação das fases cristalinas presentes foi realizada para as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400 °C processadas em meio aquoso e em meio alcoólico.

Para o ensaio foi utilizado o difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD 7000, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu ($K\alpha_1$), $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, com um goniômetro theta-theta, varredura angular entre 10 e 70 °, com velocidade de varredura de 2 graus min^{-1} sendo a fonte de radiação $K\alpha$ do cobre acelerada com potencial de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Os ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

As fases cristalinas foram identificadas por comparação dos espectros obtidos com as fichas padrões do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) utilizando o programa Crystallographica Search-Match.

3.14 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura as amostras foram recobertas com uma camada de 20 nm de ouro, em um metalizador Balsers, modelo SDC 050, para aterramento elétrico necessário para imagem em MEV, que foi realizada com o equipamento LEO com um detector Oxford, com feixe de elétrons de 20 keV. Os ensaios foram realizados no Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP.

3.15 EDX

A análise da composição química das amostras sinterizadas de hidroxiapatita processadas em meio aquoso e em meio alcoólico e das amostras com reforço de alumina e *whiskers* foi realizada por espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X (EDX), com o equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720 em atmosfera de vácuo, no Laboratório de Tribologia e Compósitos – EESC/ USP.

3.16 Prototipagem rápida por processos aditivos

Neste trabalho a prototipagem rápida por processos aditivos foi realizada por duas técnicas: 3D *Print* e SLB. A seguir é apresentada uma descrição do procedimento utilizado para cada técnica. O procedimento para preparo do pó de hidroxiapatita para a prototipagem 3D *Printing* seguiu os parâmetros definidos por Meira et al. (2013).

3.16.1 Prototipagem rápida 3DPrint

A prototipagem rápida dos corpos de prova pela técnica 3DPrint foi baseada nos trabalhos de Meira et al. (2010, 2011, 2013), de onde foram aproveitados os parâmetros otimizados. Nestes trabalhos os resultados indicaram que o pó deve apresentar fluidez e que a densidade de empacotamento da composição do pó deve ser superior a 50 % sendo este um número decisivo para o desempenho mínimo dos produtos prototipados. Como o gesso é reativo com a água o pó de gesso foi moído em moinho de bolas em meio líquido de álcool isopropílico adicionado de 5 vol% de PVB como ligante, em seguida foi seco e aglomerado em grânulos classificados entre as peneiras de 200 a 400 mesh (75 a 38 μm). O veículo de impressão deve ter resistividade acima de 290 $\text{k}\Omega$ e reunir características emolientes, lubrificante e estabilizante, e estas foram cumpridas com a formulação composta por: 90 % de água; 5 % de álcool isopropílico; 4,5 % de glicerina e 0,5 % de extran, em massa. Este foi o veículo utilizado na prototipagem das peças de hidroxiapatita.

Para fabricação dos protótipos foi utilizado o equipamento ZPrinter® 310 da Z Corporation.

Partindo da premissa que a hidroxiapatita não é reativa com a água, há a necessidade de utilização de aditivos ao pó para interação com o veículo de impressão, seja por reação química, solubilização e endurecimento ou gelificação. Em função da reatividade dos aditivos o processamento pode ser por via aquosa, alcoólica ou ácida. O veículo de impressão utilizado por Meira et al. (2013) foi baseado em água, porém os melhores resultados no processamento da hidroxiapatita (usinagem a verde) foi por via alcoólica. Então foi desenvolvida uma rota mista, onde a hidroxiapatita foi moída em meio alcoólico seguida da adição de ligante dissolvido em meio aquoso e granulada em seguida.

Dessa forma a preparação do pó para a prototipagem seguiu as seguintes etapas: primeiramente a hidroxiapatita foi moída em moinho de bolas e moinho vibratório em meio alcoólico, em seguida foram adicionados a barbotina 8 wt% de ligante Duramax B-1007 (Rohm and Haas, Philadelphia, USA), 2 wt% de dispersante Duramax D-3005 (Rohm and Haas, Philadelphia, USA), que é um sal de amônio de um polieletrólito, e 1 wt% de carboximetilcelulose (CMC), como absorvente do excesso de água pós impressão de camadas, estes foram misturados e homogeneizados em moinho de bolas por 2 horas. O jarro foi descarregado e a barbotina seca com soprador de ar quente. Os pós foram granulados e classificados em peneiras de aço inoxidável de # 200 mesh a # 400 mesh.

Foram prototipadas peças no formato de barras com dimensões de 40 x 6 x 4 mm e realizados ensaios de porosidade e resistência à flexão. As peças prototipadas foram sinterizadas a 1300 °C.

3.16.2 Prototipagem utilizando laser azul e resina (SLB)

Foi idealizado neste experimento a possibilidade de polimerizar a parte líquida de uma barbotina cerâmica e em seguida remover a parte orgânica na etapa de queima. Para isto foi selecionada como parte líquida uma resina acrílica fotopolimerizável e em uma máquina CNC aplicar trilhas (percurso) com luz apropriada.

Foi selecionada a resina comercial TB3003E da Three Bond®, que é líquida, possui viscosidade de 2000 MPa.s, densidade de 1,07 g/cm³, dureza de 75 shore A e tempo de cura de 100 segundos com aplicação de 30 mW/cm² de luz ultravioleta. Foi realizada a análise de EDX na resina para verificar a presença de possíveis elementos que deixasse resíduos na amostra após a queima. Os resultados mostraram que além da parte orgânica a resina contém apenas traços de cloro e fósforo em sua composição.

Para luz foi selecionada o laser azul que possui comprimento de onda de 405 nm, voltagem de 3 V, potência de 30 mW e amperagem abaixo de 250 mA.

O pó submicrométrico de hidroxiapatita foi misturado à resina acrílica e submetido à aplicação de um laser de luz azul. Para concentrar a atuação do feixe de laser foi utilizada uma lente objetiva com aumento de 12,5 x que resultou em um foco de diâmetro de 0,5 mm.

Como testes preliminares aplicações de laser foram realizadas sobre uma gota de resina por 10 s, 20 s, 30 s e 1 min. O laser foi posicionado a 85 mm da lente objetiva, e esta a 14 mm da resina. Como ilustra a Figura 3.12 a aplicação do laser por 30 e 20 segundos realizou a cura da resina no diâmetro de 0,5 mm e altura de 0,5 mm. A aplicação do laser por 10 segundos não apresentou resultados satisfatórios e com a aplicação de laser por 1 minuto sobre uma amostra de resina de 5 mm de altura houve a cura da resina em toda a profundidade.

Figura 3.12 – Resina com aplicação de laser: em 1 por 30 s, em 2 por 20 s, em 3 por 10 s e em 4 por 1 min.

Barbotinas nas proporções de 1 HA: 3 resina e 1 HA: 1,5 resina, em frações volumétricas, foram preparadas e após a prototipagem as peças foram testadas quanto a resistência à manipulação e analisadas microestruturalmente.

A barbotina 1 HA: 1,5 resina apresentou melhores resultados, portanto todas as prototipagens realizadas foram nessa proporção.

A introdução de pós de hidroxiapatita na resina alterou a profundidade de ativação da resina pela luz e a medida efetiva encontrada para a barbotina 1/1,5 HA/resina foi de 0,5 mm, assim a espessura para cada camada foi estabelecida em 0,5 mm.

O equipamento utilizado para fazer a varredura foi adaptado em um equipamento CNC (controle numérico computadorizado) de movimentação nos eixos x, y e z desenvolvido por Araujo, Silveira e Fortulan (2010). O equipamento realiza a varredura de acordo com programa em linguagem de programação código G. A Figura 3.13 apresenta o equipamento utilizado nos ensaios de prototipagem rápida.

Figura 3.13 – Equipamento de prototipagem rápida. Adaptado de ARAUJO, SILVEIRA E FORTULAN, 2010.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho corpos de prova foram conformadas por prototipagem rápida a partir dos pós de hidroxiapatita bovina processados, a usinagem a verde de *blanks* prensados, considerada como prototipagem rápida, foi classificada neste trabalho como padrão de máximo de propriedades mecânicas, e as técnicas de *3DPrint* e SLB foram desenvolvidas no objetivo de obtenção de formatos complexos. Com o objetivo de investigar melhoras nas propriedades mecânicas foram adicionados reforços de pós de alumina e *whiskers* de alumina na matriz de hidroxiapatita. Melhorar as propriedades mecânicas da hidroxiapatita visa possíveis aplicações em implantes que necessitem de maior resistência mecânica.

O desenvolvimento de uma técnica de prototipagem rápida para cerâmicas permite a obtenção de implantes personalizados para situações diversas de carregamento.

4.1 Obtenção e caracterização da hidroxiapatita

Para definir a melhor temperatura de calcinação pós de osso bovino foram calcinados a temperaturas de 700, 900 e 1100 °C. Foram realizadas difratometrias de raios X de amostras recém extraídas do osso (original) e calcinadas. Os difratogramas são apresentados na Figura 4.1. É observado um aumento da cristalinidade da hidroxiapatita com o aumento da temperatura de calcinação e não foi observada a formação de fases secundárias. A temperatura de calcinação de 900 °C foi escolhida devido à manutenção dos picos característicos da hidroxiapatita com menor cristalinidade. Na temperatura de 700 °C foi constatada a presença de cinzas residuais, indicando que a parte orgânica do osso, colágeno e proteínas, não foi totalmente removida nesta temperatura.

Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X para amostras *in natura* e calcinadas a 700, 900 e 1100 °C.

Após definição da temperatura de calcinação foram realizadas as etapas de processamento apresentadas na Figura 3.4, estas foram realizadas nas dependências da empresa Critéria Ltda., e então se obteve a hidroxiapatita em grânulos, como mostra a Figura 4.2, com dimensões de aproximadamente 1 μm .

Figura 4.2 – Hidroxiapatita bovina.

Para a caracterização da hidroxiapatita bovina foram realizados os ensaios de difratometria de raios X e FTIR que foram comparados com os dados obtidos para a hidroxiapatita da Sigma-Aldrich de grau médico.

Os espectros de DRX e FTIR obtidos para a hidroxiapatita bovina e para a hidroxiapatita de grau médico da Sigma-Aldrich, utilizada como um padrão de comparação

para a caracterização da hidroxiapatita bovina, estão apresentados na Figura 4.3 e Figura 4.4, respectivamente.

Figura 4.3 – Difratomogramas de raios X.

Como é observado na Figura 4.3 a hidroxiapatita bovina possui o mesmo padrão cristalográfico da hidroxiapatita da Sigma-Aldrich. O espectro de DRX indica que o pó obtido a partir do osso bovino consiste da fase hidroxiapatita e que com a temperatura de calcinação de 900 °C não ocorreu à decomposição da hidroxiapatita em outras fases cristalinas.

Figura 4.4 – Espectros de FTIR da hidroxiapatita.

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) possui frequências de vibrações para os grupos fosfatos e hidroxilas. As bandas em 564, 568, 601, 960, 1031 e 1093 cm^{-1} são referentes ao modo vibracional PO_4^{3-} . A banda em 1456 cm^{-1} na hidroxiapatita bovina se refere a vibrações do grupo CO_3^{2-} , indicando uma hidroxiapatita carbonatada. Segundo os autores Stoch et al. (2000 e 2003) e LeGeros e LeGeros (1993) em apatitas biológicas os íons PO_4^{3-} são substituídos por íons CO_3^{2-} . Os pesquisadores Kusrini e Sontang (2012) e Ooi, Hamdi e Ramesh (2007) também observaram em seus estudos que a hidroxiapatita bovina contém íons fosfato, hidroxila e carbonato.

A banda em 2360 cm^{-1} na hidroxiapatita da Sigma-Aldrich é referente às vibrações da molécula de CO_2 .

As bandas em 3569 e 630 cm^{-1} na hidroxiapatita bovina e da Sigma-Aldrich são referentes à vibração dos grupos OH^- característicos da estrutura da hidroxiapatita. A vibração do O-H é única para a hidroxiapatita e sua intensidade é considerada baixa comparada com a força de vibração do P-O devido à estequiometria da hidroxiapatita (STOCH et al., 2003).

Pela análise de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda foi determinada a composição química da hidroxiapatita bovina e verificado que a mesma não apresentou a presença de metais pesados em sua composição conforme mostra a Tabela 4.1, estando de acordo com as especificações da ASTM F1185-03, que determina como porcentagem máxima de metais pesados permitidos na composição química os valores apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Composição química da hidroxiapatita bovina

Elementos	Teor (%)
Ca^{2+}	$43,02 \pm 0,36$
P^{5+}	$16,72 \pm 0,22$
Mg^{2+}	$0,72 \pm 0,18$
Na^+	$0,13 \pm 0,02$
S^{6+}	$0,03 \pm 0,01$
Sr^{2+}	$0,03 \pm 0,01$
Fe^{3+}	$0,02 \pm 0,01$
Zn^{2+}	$0,02 \pm 0,01$

Tabela 4.2 – Especificação máxima de metais pesados ASTM F1185-03

Metal	ppm, max
Chumbo	30
Mercúrio	5
Arsênio	3
Cádmio	5

A Tabela 4.3 apresenta um comparativo da composição química do esmalte dentário, osso humano e hidroxiapatita sintética.

Tabela 4.3 – Composição química do esmalte dentário, osso e hidroxiapatita.

Constituintes (massa %)	Esmalte	Osso	HA
Ca ²⁺	36,0	24,5	39,6
P ⁵⁺	17,7	11,5	18,5
Mg ²⁺	0,44	0,55	traços
Na ⁺	0,50	0,70	traços
K ⁺	0,08	0,03	traços
CO ₃ ²⁻	3,20	5,80	-
F ⁻	0,01	0,02	-
Cl ⁻	0,30	0,10	-
Sr ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Ba ²⁺	Traços	traços	traços
H ₂ O	1,50	9,70	-
Total inorgânico	97,0	65,0	100
Total orgânico	1,0	25,0	-
Produtos depois da sinterização (950°C)	HA + TCP	HA + CaO	HA

Fonte: LeGeros e LeGeros (1993).

A comparação dos valores de cálcio e fósforo da hidroxiapatita bovina apresentados na Tabela 4.1 com os valores da Tabela 4.3 mostra uma porcentagem um pouco acima de cálcio (43,02 %) na hidroxiapatita bovina, sendo a razão molar Ca/P de 1,99. Embora a relação Ca/P esteja acima do valor teórico para a hidroxiapatita (Ca/P = 1,67), a difratometria de raios X e o FTIR mostram o sucesso do método para obtenção de hidroxiapatita bovina. A diferença na razão Ca/P é decorrente de substituições iônicas, como observado no espectro de

FTIR (Figura 4.4) na hidroxiapatita bovina íons fosfatos foram substituídos por íons carbonatos, e também devido à presença de outros elementos na composição química da hidroxiapatita, conforme é observado na Tabela 4.1. O maior valor para a relação Ca/P está de acordo com o relatado na literatura para o osso bovino (OOI; HAMDI; RAMESH, 2007).

A presença dos outros minerais, além do cálcio e fósforo, na composição da hidroxiapatita provenientes do osso natural é interessante do ponto de vista biológico, pois estes desempenham um papel importante nos processos de osteointegração (HERLIANSYAH et al., 2011).

A densidade real da hidroxiapatita obtida através do ensaio de picnometria foi de $3,1122 \pm 0,0103 \text{ g/cm}^3$, o que revela uma alta densificação, sendo o valor obtido bem próximo ao da densidade teórica da hidroxiapatita que é $3,156 \text{ g/cm}^3$, indicando que na calcinação foi possível obter o mesmo empacotamento atômico do teórico.

4.2 Moagem e medida de tamanho de partícula

O material calcinado possuía dimensões de aproximadamente 1 mm e foi macerado em almofariz/pistilo até passar em malha #200 mesh (75 μm) seguida de transferência para jarro em moinho de bolas (MB) e moinho vibratório (MV) por ciclos de tempo. A Figura 4.5 apresenta as curvas de distribuição granulométrica de cada ciclo de moagem. O moinho de bolas reduziu para 1,8 μm o diâmetro médio equivalente ($\varnothing_{ee}$) após 24 horas de moagem e para 0,74 μm após 96 horas. Após moagem no moinho de bolas o jarro foi transferido para o moinho vibratório e se obteve redução para 0,46 μm após mais 48 horas neste moinho. Foram feitas moagens em solução aquosa com posterior adição de PVAI e em solução de álcool isopropílico para adição posterior de PVB. Na moagem em meio aquoso foi adicionado poliacrilato de amônio durante a moagem para garantir a viscosidade líquida da barbotina ($\eta \leq 300 \text{ mPa.s}$), porém após $\varnothing_{ee}$ atingir ~0,46 μm a suspensão adquiriu consistência de pasta e não se conseguiu mais a manutenção da baixa viscosidade. A Figura 4.6 ilustra a adição de poliacrilato de amônio para manutenção de baixa viscosidade.

Figura 4.5 – Desempenho da moagem em barbotina aquosa.

Figura 4.6 - Adição de poliacrilato de amônia ao longo da moagem em meio aquoso.

Na moagem realizada em meio alcoólico foi adicionado o ácido para-aminobenzóico (PABA) como defloculante e o diâmetro médio equivalente foi reduzido para 0,35 μm após 48 horas em moinho de bolas e 48 horas em moinho vibratório, como ilustra a Figura 4.7.

Figura 4.7 – Desempenho da moagem em barbotina alcoólica.

A quantidade inicial de defloculante PABA necessário para uma barbotina com baixa viscosidade foi de 0,05 % em peso, após 48 horas de moagem em moinho de bolas e 36 horas em moinho vibratório foi necessário adicionar mais 0,04 % e posteriormente após a adição de PVB na barbotina foi adicionado mais 0,22 % em peso.

Com o uso do PABA todas as partículas estão com o diâmetro esférico equivalente abaixo de 1 µm, que deve favorecer a obtenção de melhores propriedades mecânicas, uma vez que uma ampla distribuição do tamanho de partículas com morfologia irregular provoca um empacotamento ruim, que resulta em um crescimento exagerado dos grãos durante a sinterização, e a heterogeneidade microestrutural afeta diretamente as propriedades mecânicas da hidroxiapatita sinterizada (THANGAMANI; CHINNAKALI; GNANAM, 2002).

O processamento adequado da hidroxiapatita é muito importante para obtenção de melhores propriedades mecânicas, desta forma, o processo de moagem teve o objetivo de encontrar o melhor ligante para obtenção de aglomerados e o melhor meio para obtenção de pós submicrométricos. A influência do processo de moagem e do ligante será analisada nas próximas seções.

4.3 Ensaios classificatórios da hidroxiapatita

Foram preparados corpos de prova a partir de pós de hidroxiapatita moídos em moinho de bolas por 96 horas em meio alcoólico com adição de PVB, denominado MB_PVB; pós moídos por 48 horas em moinho de bolas e 48 horas em moinho vibratório em meio alcoólico com adição de PVB, denominado MV_PVB e pós moídos por 48 horas em moinho de bolas e por 48 horas em moinho vibratório em meio aquoso com adição de PVAI, denominado MV_PVAI. Todos os pós passaram pelo processo de prensagem isostática a 100 MPa e usinagem a verde.

4.3.1 Análise termogravimétrica (ATG)

Foi realizada a análise termogravimétrica do PVB, do PABA e do PVAI, as curvas obtidas para os dois compostos são apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente.

Figura 4.8 – Curva termogravimétrica do PVB.

Figura 4.9 – Curva termogravimétrica do PABA.

Figura 4.10 – Curva termogravimétrica do PVAI.

É observado que o PVB começa a se decompor por volta de 400 °C, sendo completamente decomposto por volta de 550 °C e o PABA sofre decomposição a partir de 200 °C e é completamente decomposto por volta de 600 °C. Para o PVAI a decomposição se inicia por volta de 200 °C, sendo completamente decomposto a 700 °C. Dessa forma a taxa de aquecimento entre as temperaturas de 160 e 600 °C foi bem lenta (4 °C/min), pois no processo de fabricação cerâmica é importante controlar a queima dos aditivos orgânicos para minimizar o carbono residual que pode inibir a sinterização (SEO; KUK; KIM, 1997).

4.3.2 Sinterização

A Figura 4.11 apresenta as amostras processadas após moagem em moinho de bolas por 48 horas e 48 horas em moinho vibratório com adição de 1,2 % em peso de PVB (MV_PVB) e sinterizadas a temperaturas de 1200, 1250 e 1300 °C. Os cilindros foram utilizados na realização do ensaio de flexão 3 pontos e os discos para determinação da retração de sinterização, densidade aparente e porosidade.

Figura 4.11 – Imagem das amostras de MV_PVB em 1- cilindros (1300 °C-2 h) e em 2, 3, 4 amostras sinterizadas a 1200 °C-2 h, 1250 °C-2 h e 1300 °C-2 h, respectivamente.

A Figura 4.12 ilustra a retração de sinterização das amostras processadas, foi observada grande diferença entre o desempenho das peças moídas em meio aquoso com adição de PVAI e meio alcoólico com adição de PVB. As amostras sinterizadas a partir de 1300 °C moídas em moinho de bolas e vibratório em meio alcoólico tiveram maiores retrações e se tornaram translúcidas e as amostras processadas em meio aquoso apresentaram um aspecto mais opaco quando observadas visualmente. Segundo Junqueira e Carneiro (1995) os íons da superfície do cristal de hidroxiapatita em meio aquoso ficam hidratados formando uma camada de água e íons H_3O^+ e OH^- em volta do cristal e esta camada de água pode inibir o contato físico das partículas diminuindo a densificação no sistema aquoso com PVAI, sendo responsável pela aparência mais opaca das amostras.

Figura 4.12 – Variação da retração de queima das amostras de HA em função da temperatura e barbotina.

4.3.3 Densidade aparente e porosidade

Utilizando o princípio de Arquimedes foi medida a densidade aparente, porosidade aparente e porosidade total para corpos de prova processados em meio alcoólico com adição de PVB e em meio aquoso com adição de PVAI. Os dados são apresentados na Tabela 4.4.

Após a sinterização a 1300 °C a taxa de retração diminuiu significativamente e as densidades teóricas alcançaram valores próximos a 100 %. Para as temperaturas de 1350 e 1400 °C no sistema alcoólico com PVB em moinho vibratório (MV_PVB) houve o aumento da porosidade aparente e diminuição dos poros fechados e para as temperaturas de 1300 e 1350 °C no sistema aquoso com PVAI houve diminuição da densidade, estes efeitos são decorrentes da instabilidade estrutural da hidroxiapatita nessa faixa de temperatura.

Como mostra a Tabela 4.4 para as temperaturas de 1300 e 1350 °C os sistemas aquoso com PVAI (MV_PVAI) e alcoólico com PVB moídos em moinho vibratório (MV_PVB) tiveram uma diminuição da porosidade aparente e um aumento da porosidade fechada, em função do menor tamanho das partículas a reatividade é maior e a formação de outras fases de fosfato de cálcio pode ocorrer nessa faixa de temperatura. As amostras moídas

em moinho de bolas (MB_PVB) apresentaram uma maior porosidade fechada para as temperaturas de 1250 e 1300 °C quando comparadas com o sistema MV_PVB.

A porosidade fechada não é interessante do ponto de vista mecânico, e por ser provavelmente constituída de poros pequenos se torna responsável pela perda de propriedades mecânicas (CAMILO, 2006).

Tabela 4.4 – Propriedades das peças sinterizadas.

	°C	D_{ap} (g/cm ³)	D_{ap}/D_{th} (%)	P_{ap} (%)	P_{total} (%)
MB_PVB	1200	2,7723±0,1087	89,0793±3,4935	10,5817±0,3548	10,9207±3,4935
	1250	3,0310±0,0324	97,3900±1,0409	0,1634±0,0274	2,6100±1,0409
	1300	3,0908±0,0138	99,3128±0,4430	0,1531±0,1249	0,6872±0,4430
	1350	3,1030±0,0102	99,7035±0,3269	0,1062±0,0747	0,2965±0,3269
	1400	3,1118±0,047	99,9873±0,1521	0,0215±0,0091	0,0227±0,1521
MV_PVB	1200	2,7544±0,0249	88,5019±0,8000	12,3415±0,2681	12,4981±0,8000
	1250	3,0568±0,0239	98,2212±0,7666	0,2025±0,1080	1,7788±0,7666
	1300	3,1068±0,0226	99,8250±0,7268	0,1712±0,1176	0,1750±0,7268
	1350	3,0976±0,0183	99,3100±0,5873	0,1105±0,0666	0,6900±0,5873
	1400	3,1091±0,0023	99,9010±0,0745	0,1253±0,0604	0,1290±0,0745
MV_PVAI	1200	2,9097±0,0210	93,4925±0,6744	5,0502±0,0491	6,5075±0,6744
	1250	3,0064±0,0053	96,6006±0,1688	1,6638±0,8225	3,3994±0,1688
	1300	3,0440±0,0431	97,8086±1,3854	1,2434±0,9932	2,1914±1,3854
	1350	3,0141±0,0300	96,8491±0,9628	0,7824±0,8268	3,1509±0,9628
	1400	3,0421	97,7468	0,6490	2,2532

Pelo gráfico apresentado na Figura 4.13 é observado que a densidade máxima de 99,8 % da densidade teórica a 1300 °C é obtida para o pó moído em meio alcoólico em moinho de bolas e moinho vibratório com menor diâmetro de partícula (0,35 µm).

Figura 4.13 – Densidade teórica versus temperatura de sinterização.

A queda da densidade teórica e da retração de sinterização para temperatura de sinterização de 1350 °C possivelmente são decorrentes da decomposição da hidroxiapatita em outros fosfatos de cálcio. A maior porosidade para o sistema aquoso com PVAI justifica a menor densificação para temperaturas acima de 1200 °C.

Considerando a estabilização da sinterização e um limite da integridade estrutural da hidroxiapatita foi confirmada a temperatura de 1300 °C como a temperatura a ser estudada para o ensaio de resistência a flexão 3 pontos.

4.3.4 Resistência à flexão

As medidas de resistência mecânica à flexão em 3 pontos foram realizadas em corpos de prova sinterizados a 1300 °C e estão apresentadas na Tabela 4.5. É observado que coerente com a maior retração de sinterização as amostras obtidas de pós moídos no moinho vibratório e em sistema alcoólico (MV_PVB) apresentaram os melhores valores nas propriedades mecânicas e principalmente com menor dispersão. Motisuke (2010), relata que a bibliografia apresenta valores de 25 a 250 MPa para a hidroxiapatita, é destacado que nesses experimentos

foram analisadas peças sem acabamento superficial pós queima, o que limita as propriedades mecânicas das peças ensaiadas.

Tabela 4.5 – Valores de resistência mecânica à flexão.

	σ_{RT} (MPa)	σ_n (MPa)
MB_PVB	99,5	$\pm 18,9$
MV_PVB	100,4	$\pm 2,8$
MV_PVAI	61,9	$\pm 29,4$

Os valores de resistência à flexão obtidos estão bem acima do valor encontrado por Thangamani, Chinnakali e Gnanam (2002), que obtiveram uma resistência à flexão de aproximadamente 50 MPa para corpos de prova de hidroxiapatita bovina calcinada a 800 °C, moída por 6 horas, prensadas e sinterizadas a 1300 °C.

4.3.5 Difractometria de raios X

As difratometrias de raios X realizadas para as amostras sinterizadas a diferentes temperaturas e moídas em moinho vibratório para os sistemas alcoólico com PVB (MV_PVB) e aquoso com PVAI (MV_PVAI) são apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente.

O sistema alcoólico com PVB (Figura 4.14) apresentou a fase cristalina da hidroxiapatita para todas as temperaturas de sinterização, estando de acordo com o padrão JCPDS n° 9-432. Pico característico do TCP é observado na temperatura de sinterização de 1400 °C, indicando uma decomposição parcial da hidroxiapatita. Nas temperaturas de 1350 e 1400 °C é observado um deslocamento dos picos e segundo Ooi, Hamdi e Ramesh (2007) isto indica uma desidroxilação da hidroxiapatita. O deslocamento ocorre devido à contração da estrutura cristalina em função da perda dos radicais OH⁻.

Ooi, Hamdi e Ramesh (2007), estudaram o comportamento da hidroxiapatita produzida por tratamento térmico (recozimento) do osso bovino a temperaturas de 400 a 1200 °C em atmosfera de ar, os autores observaram que o tratamento térmico em temperaturas de 1100 e 1200 °C resultou na decomposição parcial da hidroxiapatita em β -TCP. De acordo com LeGeros e LeGeros (1993), a sinterização de osso animal resulta na formação de β -TCP e CaO, e depende da idade e espécie do animal.

Figura 4.14 – Difratoograma de raios X das amostras de HA processadas em meio alcoólico em moinho vibratório com ligante PVB (MV_PVB).

Figura 4.15 – Difratoograma de raios X das amostras de HA processadas em meio aquoso em moinho vibratório com ligante PVAI (MV_PVAI).

Para as amostras de HA processadas em meio aquoso com adição de PVAI (Figura 4.15) é observado que com as temperaturas de sinterização de 1200, 1250 e 1300 °C a fase cristalina presente é a hidroxiapatita. Nas temperaturas de 1350 e 1400 °C foi observada a decomposição da hidroxiapatita em outros fosfatos de cálcio. Em seu trabalho Chun, Guo e Zhang. (2010), sinterizaram peças de HA pura a temperaturas de 1200, 1250, 1300 e 1350 °C e todas as cerâmicas tiveram decomposição em β -TCP. Os autores afirmam que a decomposição da hidroxiapatita pura aumenta com a elevação da temperatura de sinterização, chegando próximo a 80 % a 1350 °C.

De acordo com Ooi, Hamdi e Ramesh (2007), a sinterização da hidroxiapatita em atmosfera de ar na temperatura de 1200 °C gera a decomposição em β -TCP de acordo com a Equação 4.1:

Muralithran e Ramesh (2000), acreditam que durante o aquecimento acima de 1200 °C a hidroxiapatita tende a perder água, ocorre então a desidroxilação da hidroxiapatita, que forma uma fase intermediária, oxiapatita, de acordo com a Equação 4.2:

Onde $\square$ é a vacância deixada pela perda do OH e $Ca_{10}(PO_4)_6O.\square$ é a fase oxiapatita.

Um dos locais da rede que foi originalmente ocupado por dois grupos OH⁻ na célula unitária da HA fica ocupada por apenas um átomo de oxigênio, deixando uma vacância. Zhou et al. (1993), constataram que a fase oxiapatita é estável e não sofre qualquer transformação reversa. No entanto, o aquecimento adicional, pode levar a decomposição da hidroxiapatita para formar fosfato tricálcico e fosfato tetracálcico de acordo com a Equação 4.3:

Muralithran e Ramesh (2000), relatam em seu trabalho que a decomposição da hidroxiapatita ocorreu apenas em temperaturas de sinterização acima de 1350 °C, os autores atribuem essa estabilidade ao fato de trabalharem com hidroxiapatita estequiométrica, razão

molar de 1,67, e afirmam que qualquer desvio do valor estequiométrico resultaria na formação de β -TCP em amostras sinterizadas abaixo de 1350 °C.

Neste trabalho, embora não se tenha trabalhado com a hidroxiapatita estequiométrica, não foi observada a decomposição da hidroxiapatita até a temperatura de 1300 °C para o processamento em sistema aquoso e no sistema alcoólico foi mantida a fase cristalina da hidroxiapatita para todas as temperaturas de sinterização com uma decomposição parcial em β -TCP a 1400 °C, essa divergência do relatado na literatura pode ser em função da hidroxiapatita ser de origem bovina e não sintetizada e também decorrente do processo de moagem em meio aquoso e alcoólico com a adição de ligantes. Pela difratometria de raios X, nas amostras processadas em meio alcoólico não ficou evidente a decomposição da hidroxiapatita nas temperaturas de até 1350 °C. Esta observação é vista como grande vantagem deste sistema, pois a transformação de fases não é interessante do ponto de vista da resistência mecânica.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers foram realizados para as amostras moídas em moinho vibratório para os sistemas aquoso com PVAI e alcoólico com PVB.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as microestruturas das amostras com adição de PVB, sinterizadas a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400 °C. É observado que há um aumento do tamanho de grãos e diminuição da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização. Nas amostras, processadas com o ligante PVB em meio alcoólico sinterizadas a 1200 °C observa-se tamanhos de grão médio de $1,25 \pm 0,31 \mu\text{m}$, nas amostras sinterizadas a 1250 °C de $1,46 \pm 0,45 \mu\text{m}$, sinterizadas a 1300 °C de $1,79 \pm 0,54 \mu\text{m}$; sinterizadas a 1350 °C de $2,60 \pm 0,97 \mu\text{m}$ e a 1400 °C de $3,77 \pm 1,49 \mu\text{m}$. Um crescimento de grão gradual é observado com o aumento da temperatura de sinterização. Para melhores propriedades mecânicas busca-se uma diminuição da porosidade com menores tamanhos de grãos, as amostras sinterizadas a 1300 °C estabelece um bom compromisso entre diminuição de porosidade com tamanho médio de grão perto dos 2 μm , corroborando com sua seleção preferencial.

Figura 4.16 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVB sinterizadas em diferentes temperaturas: a) e b) 1200 °C, c) e d) 1250 °C, e) e f) 1300 °C, g) e h) 1350 °C.

Figura 4.17 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVB sinterizada a 1400 °C.

É ressaltado que embora não tenha sido observada a decomposição da hidroxiapatita na temperatura de sinterização de 1350 °C pela difratometria de raios X, a imagem de MEV mostra a presença de uma fase secundária na microestrutura da hidroxiapatita, conforme destacado na Figura 4.16h, indicando uma possível formação de β -TCP e CaO ou TCP e fosfato tetracálcico devido a decomposição da hidroxiapatita, conforme Equações 4.1 e 4.3. Nas amostras sinterizadas a 1300 °C e abaixo dela não foram observadas decomposição por nenhum dos ensaios realizados.

As amostras processadas com o ligante PVAI em meio aquoso, Figuras 4.18 e 4.19, apresentaram tamanhos médios de grãos maiores que as amostras do sistema alcoólico (MV_PVB), o que está de acordo com a menor resistência mecânica obtida para as amostras do sistema aquoso (MV_PVAI) nos ensaios de flexão 3 pontos. Os tamanhos médios de grãos foram de $1,23 \pm 0,46 \mu\text{m}$ para a temperatura de sinterização de 1200 °C, de $1,76 \pm 0,74 \mu\text{m}$ para temperatura de 1250 °C, $2,33 \pm 0,74 \mu\text{m}$ para temperatura de 1300 °C, de $2,76 \pm 1,11 \mu\text{m}$ para temperatura de 1350 °C e de $3,87 \pm 1,66 \mu\text{m}$ para temperatura de 1400 °C.

Figura 4.18 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVAI sinterizada a 1200 °C.

Figura 4.19 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras MV_PVAI sinterizadas em diferentes temperaturas: a) e b) 1250 °C, c) e d) 1300 °C, e) e f) 1350 °C, g) e h) 1400 °C.

A Figura 4.20 ilustra a influência do processamento do pó sobre o crescimento de grão. Os pós moídos em meio alcoólico possuíam diâmetro médio equivalente de $0,35\ \mu\text{m}$ e os pós moídos em meio aquoso de $0,46\ \mu\text{m}$, sendo que no meio aquoso 85 % das partículas possuíam diâmetro equivalente abaixo de $1\ \mu\text{m}$ e no meio alcoólico 100 %. Segundo Thangamani, Chinnakali e Gnanam (2002), que estudaram o comportamento da sinterização da hidroxiapatita sobre suas propriedades mecânicas, uma ampla distribuição do tamanho de partículas do pó de partida tende a promover uma estrutura não uniforme de grãos em temperaturas de sinterização elevadas, a diferença inicial do tamanho de grãos gera forças sobre o contorno de grão causando um crescimento anormal do grão. Dessa forma, o processamento em meio alcoólico é mais vantajoso por ter um diâmetro equivalente de partículas menor gerando grãos menores na sinterização, o que justifica suas melhores propriedades mecânicas.

Figura 4.20 – Tamanho de grão em função da temperatura de sinterização.

A Figura 4.21 apresenta as imagens das amostras obtidas a partir do pó com diâmetro médio equivalente de $0,35\ \mu\text{m}$, moídas em moinho de bolas e vibratório em meio alcoólico (MV_PVB), prensadas isostaticamente a 200 MPa e sinterizadas a $1300\ ^{\circ}\text{C}$. Comparando as imagens da Figura 4.21a e 4.21b com as da Figura 4.16e e 4.16f, cuja diferença no processamento das peças é a prensagem isostática que aumentou de 100 MPa para 200 MPa, é

observado uma diminuição da porosidade e pequeno aumento do tamanho de grão. O tamanho médio de grãos é de $2,14 \pm 1,07 \mu\text{m}$.

Figura 4.21 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras de HA com ligante de PVB, prensagem isostática de 200 MPa e sinterização a 1300°C. a) menor magnificação e b) maior magnificação.

4.3.7 EDX

A Figura 4.22 ilustra um típico espectro de EDX mostrando os vários elementos presentes na amostra. As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam as porcentagens de cada elemento para as amostras processadas em meio alcoólico com PVB e meio aquoso com PVAI, respectivamente, para as sinterizações a 1200, 1250, 1300, 1350 e 1400 °C.

As análises mostram que além do cálcio e fósforo, a hidroxiapatita possui traços de potássio, estrôncio, cobre, zinco e zircônia, que é proveniente das esferas de zircônia utilizadas como elementos de moagem.

Figura 4.22 – Espectro de EDX para a amostra MV_PVB sinterizada a 1300 °C.

Tabela 4.6 – Elementos químicos presentes nas amostras MV_PVB.

Elementos	Temperatura de sinterização (°C)				
	1200	1250	1300	1350	1400
Ca (%)	67,991	67,355	67,079	67,753	67,349
P (%)	29,680	30,543	30,405	30,379	30,511
Si (%)	1,753	1,913	1,922	1,669	1,774
K (%)	0,374	-	0,400	-	0,160
Sr (%)	0,120	0,119	0,118	0,119	0,126
Fe (%)	0,026	-	-	-	-
Cu (%)	0,022	0,025	0,027	0,026	-
Zn (%)	-	0,014	0,017	0,016	0,043
Zr (%)	0,033	0,031	0,032	0,037	0,037

Tabela 4.7 – Elementos químicos presentes nas amostras MV_PVAI.

Elementos	Temperatura de sinterização (°C)				
	1200	1250	1300	1350	1400
Ca (%)	67,456	68,441	67,606	66,714	66,943
P (%)	30,187	29,447	30,040	30,892	30,676
Si (%)	1,849	1,393	1,739	1,910	1,976
K (%)	0,133	0,366	0,363	0,277	0,143
Sr (%)	0,102	0,116	0,106	0,115	0,108
Fe (%)	0,021	-	-	-	0,027
Cu (%)	0,023	0,039	0,040	-	-
Zn (%)	0,019	0,018	0,019	-	0,038
S (%)	0,129	0,087	-	-	-
Zr (%)	0,081	0,094	0,086	0,092	0,089

4.3.8 Microdureza Vickers

Os valores de microdureza Vickers apresentados na Tabela 4.8 são correspondentes à média de 10 impressões realizadas em cada corpo de prova.

Tabela 4.8 – Microdureza Vickers das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	MV_PVB	MV_PVAI
	Microdureza (HV)	Microdureza (HV)
1200	296 ± 36	379 ± 34
1250	469 ± 22	392 ± 59
1300	483 ± 25	436 ± 63
1350	500 ± 40	457 ± 42
1400	513 ± 9	465 ± 23

É observado que com o aumento da temperatura de sinterização ocorre um aumento da dureza para as amostras com PVB e PVAI. Assim como ocorreu com a resistência a flexão as amostras obtidas de pós moídos em sistema alcoólico (PVB) possuem uma maior dureza e menor desvio padrão, indicando que a densificação da HA, em função dos processos de difusão e transporte de massa entre as partículas com a temperatura, é maior para o sistema

alcoólico. A baixa microdureza para a amostra processada em meio alcoólico com PVB e sinterizada a 1200 °C é decorrente da alta porosidade da amostra (12,5 %).

Neste trabalho foi observado o aumento da microdureza Vickers com o aumento da temperatura de sinterização, mesmo com a ocorrência simultânea do aumento do tamanho de grão. Esta observação está de acordo com relato de Hoepfner e Case (2003) que estudaram a influência do tamanho de grão sobre a microdureza Vickers em 42 corpos de prova de hidroxiapatita sinterizada com baixa porosidade (0,02 a 0,31), os valores de dureza não mostraram relação com o tamanho de grão, de forma que se a dureza da hidroxiapatita é função do tamanho de grão o efeito é significativamente mais fraco do que o efeito da porosidade sobre a dureza.

A Figura 4.23 ilustra graficamente a diferença da microdureza Vickers das amostras processadas em meio alcoólico e aquoso, representadas em unidade SI (GPa). Os resultados obtidos estão de acordo com Kanazawa (1989) e Suchanek e Yoshimura (1998) que apresentam valores entre 3 e 7 GPa para a hidroxiapatita densa. Ravaglioli e Krajewski (1992) afirmam que a hidroxiapatita sinterizada não deve possuir dureza menor que 4,5 GPa para garantir o sucesso de implantes maxilofaciais, valores superiores foram conseguidos nas amostras com ligante PVB sinterizadas acima de 1250 °C. Nas amostras com ligante PVAI este valor não foi alcançado.

Figura 4.23 – Microdureza Vickers das amostras sinterizadas a diferentes temperaturas.

Durante a realização dos ensaios de microdureza foi observado uma propagação de trincas sob a aplicação de baixas cargas, o que indica a extrema fragilidade das amostras. A tenacidade à fratura foi calculada através da Equação 3.4 para a amostra MV_PVB sinterizada a 1300 °C e esta apresentou valor de 0,60 MPa.m^{1/2}.

Os resultados combinados de: alta densificação, relativo pequeno tamanho de grão, estabilidade química da fase hidroxiapatita e alta dureza foram determinantes para a decisão da temperatura de sinterização da hidroxiapatita de 1300 °C na continuidade dos estudos.

4.4 Ensaios de otimização da hidroxiapatita utilizando reforço

Com o objetivo de melhorar a tenacidade à fratura da hidroxiapatita e aumentar sua resistência mecânica, para que apresente características biomecânicas superiores e possam ser utilizadas em implantes que requeiram maior carregamento, foram manufaturados corpos de prova de hidroxiapatita com a adição de elementos de reforço, se optou por *whiskers* de alumina, que foram encontrados comercialmente e por partículas de alumina. Com base nos resultados apresentados os corpos de prova de hidroxiapatita com reforço foram processadas em meio alcoólico com adição do ligante PVB, que apresentou maior estabilidade da fase hidroxiapatita, foram prensadas a 200 MPa para obtenção de menor porosidade e sinterizadas a 1300 °C.

Nesta etapa do trabalho novos corpos de prova de hidroxiapatita, processada em meio alcoólico com adição do ligante PVB, foram preparados e ensaiados paralelamente aos corpos de prova de hidroxiapatita com alumina (HA + Al₂O₃) e hidroxiapatita com *whiskers* de alumina (HA + *whiskers*).

4.4.1 Sinterização

A Figura 4.24 apresenta os corpos de prova de hidroxiapatita, hidroxiapatita com alumina e hidroxiapatita com *whiskers*, respectivamente, após o processo de usinagem a verde.

Figura 4.24 – Corpos de prova usinados a verde: a) HA, b) HA + Al_2O_3 e c) HA + *whiskers*.

É observado que na composição HA + Al₂O₃ foram introduzidos mais defeitos de superfície durante a usinagem a verde, o que pode indicar a introdução de defeitos superficiais concentradores de tensão.

Na Figura 4.25 são apresentados os corpos de prova antes e após a sinterização. A retração de sinterização é ilustrada na Figura 4.26.

Figura 4.25 – Corpos de prova: a) HA, b) HA sinterizada, c) HA + Al₂O₃, d) HA + Al₂O₃ sinterizada, e) HA + *whiskers* e f) HA + *whiskers* sinterizada.

Figura 4.26 – Retração de sinterização.

É observada uma diminuição da retração de sinterização para composição HA + Al₂O₃. Os valores de retração diametral e linear e seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores de retração de sinterização.

	Retração diametral (%)	Retração linear (%)
HA	14,58 ± 0,12	15,31 ± 0,06
HA + Al ₂ O ₃	13,88 ± 0,23	14,53 ± 0,10
HA + <i>whiskers</i>	14,92 ± 0,21	15,34 ± 0,21

4.4.2 Densidade aparente e porosidade

A Tabela 4.10 apresenta os dados de densidade aparente, porosidade aparente e porosidade total calculado pelo princípio de Arquimedes para as amostras de hidroxiapatita e para as composições de HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*.

Tabela 4.10 – Densidade e porosidade para HA, HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*.

Composição	D _{ap} (g/cm ³)	D _{ap} /D _{th} (%)	P _{ap} (%)	P _{total} (%)
HA	3,0871 ± 0,0099	99,1929 ± 0,3197	0,1731 ± 0,0537	0,8071 ± 0,3197
HA + Al ₂ O ₃	3,0455 ± 0,0197	97,8571 ± 0,6343	0,0719 ± 0,0395	2,1429 ± 0,6343
HA + <i>whiskers</i>	3,0648 ± 0,0167	98,4774 ± 0,5352	0,0473 ± 0,0375	1,5226 ± 0,5352

Para a composição HA + Al₂O₃ a retração de sinterização foi menor e a porosidade fechada é maior, o que indica que houve uma perda de densificação para esta composição.

4.4.3 MEV

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam as imagens das superfícies polidas e atacadas termicamente das composições HA, HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers* em duas magnificações.

Figura 4.27 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras em duas magnificações: a) e b) HA, c) e d) HA + Al₂O₃.

Figura 4.28 – Imagem da superfície polida e atacada das amostras HA + *whiskers* em a) menor magnificação e em b) maior magnificação.

Pela Figura 4.29 é observado que a amostra de HA teve maior tamanho de grão ($2,20 \mu\text{m} \pm 0,58 \mu\text{m}$); já a composição HA + Al_2O_3 apresentou menor tamanho de grão ($1,47 \mu\text{m} \pm 0,50 \mu\text{m}$), mostrando que as partículas de alumina limitaram o crescimento de grão, o refinamento de grão é um mecanismo de reforço estrutural; e a composição HA + *whiskers* apresentou tamanho de grão ligeiramente superior ao da composição HA + Al_2O_3 ($1,79 \mu\text{m} \pm 0,67 \mu\text{m}$) indicando também seu comportamento como inibidor de crescimento de grão, e este aspecto explica a melhoria das propriedades mecânicas das composições compósitas. No quesito tenacidade à fratura a adição dos agentes de reforço (1 vol%) não influenciou significativamente a tenacificação.

Um aspecto interessante é a sobressaliência da alumina e *whiskers* de alumina sobre a matriz de hidroxiapatita após ataque térmico, este efeito é devido ao desgaste diferenciado dos materiais devido a suas diferentes durezas, ou seja, a matriz de hidroxiapatita sofreu maior desgaste comparado com as partículas de alumina e *whiskers* durante o polimento.

Foi realizada a medida de rugosidade das amostras polidas para MEV em equipamento Taylor-Hobson, modelo Talysurf 10 com cut-off de 0,25 mm. A hidroxiapatita apresentou rugosidade de $0,096 \pm 0,039 \mu\text{m}$, a composição HA + Al_2O_3 de $0,054 \pm 0,015 \mu\text{m}$ e a composição HA + *whiskers* de $0,056 \pm 0,009 \mu\text{m}$. Embora a rugosidade não defina por si só o desempenho tribológico é notável que a introdução de partículas de alumina e de *whiskers* de alumina diminui a rugosidade, que é um dos requisitos mínimos exigidos em pares tribológicos, porém nas imagens feitas pelo MEV das amostras termicamente atacadas se nota a sobressaliência da alumina e dos *whiskers* de alumina revelados pelo ataque. Fazendo a leitura das peças atacadas se obteve os valores de $0,074 \pm 0,043 \mu\text{m}$ para a

hidroxiapatita, de $0,222 \pm 0,031 \mu\text{m}$ para a composição HA + Al_2O_3 e de $0,100 \pm 0,027 \mu\text{m}$ para a composição HA + *whiskers*, que está compatível com as imagens de MEV e pode ser visto como uma previsão da ação abrasiva que a alumina exercerá após o contato deslizante do par tribológico.

Figura 4.29 – Imagens de MEV das superfícies polidas e atacadas para as composições: a) HA, b) HA + Al_2O_3 e c) HA + *whiskers*.

Para comprovar que as partículas sobressalentes na matriz eram de alumina foi realizado o EDS nas amostras com composições HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*, Figuras 4.30 e 4.31, respectivamente.

É observado que a quantidade de alumínio na partícula é bem maior que na matriz, indicando que as partículas realmente são de alumina.

Figura 4.30 – EDS para a amostra de composição HA + Al₂O₃.

Figura 4.31 – EDS para a amostra de composição HA + *whiskers*.

4.4.4 EDX

A Tabela 4.11 apresenta as composições químicas da hidroxiapatita e das composições HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*.

Tabela 4.11 – Elementos químicos presentes nas amostras de HA, HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*.

Elementos	HA	HA + Al ₂ O ₃	HA + <i>whiskers</i>
Ca (%)	67,429	62,771	63,135
P (%)	30,443	29,321	29,631
Al (%)	-	5,376	4,562
Si (%)	1,683	1,741	1,938
S (%)	0,120	0,179	0,165
K (%)	0,107	0,386	0,374
Sr (%)	0,118	0,117	0,118
Zn (%)	0,028	0,021	0,018
Zr (%)	0,055	0,080	0,058

4.4.5 Resistência à flexão

Nesta etapa do trabalho os corpos de prova foram ensaiados na máquina de ensaios MTS. As Figuras 4.32, 4.33 e 4.34 apresentam a ilustração gráfica das medidas dos ensaios de flexão a 3 pontos para a hidroxiapatita e para as composições HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*, respectivamente.

Figura 4.32 – Gráficos de resistência à flexão 3 pontos da HA.

Figura 4.33 – Gráficos de resistência à flexão 3 pontos da composição HA + Al₂O₃.

Figura 4.34 - Gráficos de resistência à flexão 3 pontos da composição HA + *whiskers*.

A Tabela 4.12 apresenta os valores de resistência à flexão, é observado que a adição de alumina e *whiskers* de alumina cumpriram com o esperado, gerando um aumento de 62 e 73 %, respectivamente, na resistência a flexão quando comparado com a hidroxiapatita pura.

Apesar da maior porosidade das composições HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*, estas apresentaram maior resistência à flexão que a hidroxiapatita.

O resultado obtido com a adição de apenas 1 vol% de *whiskers* é mais satisfatório que o encontrado por Juang e Hon (1994) quando considerado o volume de elementos de reforço utilizado nos dois trabalhos. Em seu trabalho Juang e Hon (1994) obtiveram uma resistência à flexão de 156 MPa para a hidroxiapatita sinterizada a 1400 °C, porém com uma adição de 10 % de alumina.

Tabela 4.12 – Valores de resistência mecânica à flexão para HA, HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*.

Material	σ_{RT} (MPa)
HA	83,62 ± 12,37
HA + Al ₂ O ₃	141,24 ± 22,13
HA + <i>whiskers</i>	144,44 ± 11,65

A resistência à flexão da hidroxiapatita que na primeira etapa do trabalho foi de 100 MPa e nesta segunda etapa teve uma redução para 84 MPa. A diferença entre os valores pode estar associada aos diferentes equipamentos de ensaio. Na etapa classificatória foi utilizada a máquina universal de ensaios da EMIC com uma adaptação da célula de carga e na segunda etapa foi utilizado o equipamento da MTS 370.02 com célula de carga de 15000 N onde se tem toda curva tensão x deformação.

Pela Figura 4.35 se pode observar qualitativamente a relação dos módulos elásticos entre as composições, sendo que a composição HA tem módulo elástico muito inferior às composições HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers* que apresentam relativa semelhança. De acordo com Stokes (1972) apud Richerson (1992) a diferença entre a resistência a tração da cerâmica de alumina policristalina e *whiskers* de alumina é da ordem de 40 vezes, sendo assim era esperado maior resistência das peças com *whiskers* como reforço. Como as frações volumétricas da alumina e *whiskers* são iguais a 1 vol%, e aplicando a regra de mistura, expressa pela Equação 4.1, para condição de isotensão é possível avaliar o valor do compósito. Então, considerando a resistência teórica da tração da alumina policristalina de 400 MPa (Stokes (1972) apud Richerson (1992)) e do *whiskers* de alumina de 16 GPa (Stokes (1972) apud Richerson (1992)) e da hidroxiapatita 105 MPa (Tabela 2.4) e substituindo o módulo elástico pela resistência à tração era esperado para o compósito HA + Al₂O₃ 105,7 MPa e para o compósito HA + *whiskers* 106 MPa. A pequena diferença entre os valores está de acordo com os a diferença obtida, com ressalva que se esperava maior valor para o

compósito HA + *whiskers*, os resultados obtidos indicam que o efeito de reforço foi muito superior à simples mistura física expressa pela equação, o que evidencia a atuação dos mecanismos de refinamento de grão. Os mecanismos de deflexão de trinca, de ponte e deslizamento esperado para o *whiskers* não foi muito relevante devido ao seu pequeno comprimento (350 nm) similar ao tamanho das partículas de alumina e hidroxiapatita e inferior ao tamanho final do grão de hidroxiapatita. Entretanto, a composição HA + *whiskers* possui maior tamanho de grão que a composição HA + Al₂O₃ e consequentemente deveria ter uma menor resistência, o que indica que apesar dos mecanismos de reforço não atuarem como o esperado, estes ocorreram.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{v_m}{E_m} + \frac{v_f}{E_f} \quad (4.1)$$

Figura 4.35 – Gráficos de resistência à flexão para HA, HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*.

4.4.6 Microdureza Vickers

Os valores de microdureza Vickers obtidos, apresentados na Tabela 4.13 correspondem à média de 20 indentações realizadas em cada corpo de prova.

Tabela 4.13 – Valores de microdureza Vickers.

Material	Microdureza (HV)
HA	558 ± 34
HA + Al ₂ O ₃	606 ± 31
HA + <i>whiskers</i>	565 ± 17

É observado que os *whiskers* não tiveram influência sobre a microdureza Vickers e que a composição HA + Al₂O₃ apresentou um leve aumento da microdureza.

A Figura 4.36 ilustra graficamente a microdureza Vickers em GPa (unidades SI), é observado que todas as amostras possuem microdureza acima de 4,5 GPa, valor mínimo para aplicação da hidroxiapatita como implantes (RAVAGLIOLI; KRAJEWSKI, 1992).

Figura 4.36 – Microdureza Vickers da HA, HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers*.

4.4.7 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura foi calculada utilizando-se a Equação 3.4. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Tenacidade à fratura.	
Composição	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
HA	0,60 ± 0,06
HA + Al ₂ O ₃	0,62 ± 0,12
HA + <i>whiskers</i>	0,61 ± 0,11

Era de se esperar que as adições de elementos de reforço atuassem como uma barreira para a propagação de trincas e provocasse um aumento da tenacidade à fratura. No entanto, a influência das partículas de alumina e dos *whiskers* de alumina não foi tão significativa, gerando apenas um leve aumento da tenacidade.

De acordo com Suchanek e Yoshimura, 1998 a tenacidade à fratura da hidroxiapatita pura densa está na faixa de 0,8 a 1,2 MPa.m^{1/2} e diminui quase que linearmente com o aumento da porosidade. Halouani et al. (1994) estudaram a tenacidade à fratura da hidroxiapatita em função do tamanho de grão e observaram que para grãos com até 0,4 µm ocorre um aumento da tenacidade à fratura, que atinge o valor máximo de 1,20 ± 0,05 MPa.m^{1/2} e para grãos abaixo de 0,4 µm a tenacidade decresce rapidamente em função da diminuição do tamanho de grão. Dessa forma a porosidade e o tamanho de grão são propriedades que influenciam a propagação de trincas e a tenacidade à fratura da hidroxiapatita. Portanto, a maior porosidade e os menores tamanhos de grão das composições HA + Al₂O₃ e HA + *whiskers* em relação à hidroxiapatita justificam a não eficiência das partículas de alumina e principalmente dos *whiskers* de alumina no aumento da tenacidade à fratura.

Um decréscimo do valor de K_{IC} com o aumento do tamanho de grão normalmente é observado em cerâmicas onde o mecanismo de fratura é transgranular, onde a maior contribuição para a resistência ao trincamento está relacionada com os cruzamentos dos contornos de grão (THANGAMANI, CHINNAKALI E GNANAM, 2002).

4.5 Prototipagem rápida *3DPrint*

Para a prototipagem rápida *3DPrint* foi utilizado o pó de hidroxiapatita com a composição em massa apresentada na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Composição do pó de HA para prototipagem *3DPrint*.

HA	Ligante B-1007	Dispersante D-3005	CMC
93,4 g	7,47 g	1,87 g	0,93 g

A composição química em peso do veículo de impressão utilizado é apresentada na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Composição química (wt%) do veículo de impressão.

Água (%)	Álcool isopropílico (%)	Glicerina (%)	Extran® (%)
90,0	5,0	4,5	0,5

A Figura 4.37 ilustra o desenho das peças no formato de barra prototipados pela técnica de prototipagem rápida *3DPrint*.

Figura 4.37 – Desenho com dimensões de prototipagem (em mm) do corpo de prova no formato de barras.

A Figura 4.38 mostra as peças prototipadas antes e após a sinterização a 1300 °C. A retração linear das peças em relação à medida de desenho foi de $21,01 \pm 1,43$ %.

Figura 4.38 – Barras prototipadas em a) não sinterizadas e em b) sinterizadas.

A Tabela 4.17 apresenta os dados de densidade aparente e porosidade das barras prototipadas.

Tabela 4.17 – Densidade e porosidade das barras prototipadas.

D_{ap} (g/cm ³)	D_{ap}/D_{th} (%)	P_{total} (%)
$1,29 \pm 0,05$	$41,53 \pm 1,60$	$58,47 \pm 1,60$

A resistência à flexão das barras foi medida em equipamento da MTS 370.02 com célula de carga de 15000 N, velocidade de avanço de 0,20 mm/min e *span* de 20 mm. A resistência a flexão das peças foi de $5,93 \pm 1,10$ MPa.

Foram projetadas a prototipagem de placas com macroporos de 2 mm conforme ilustra a Figura 4.39.

Figura 4.39 – Desenho em vistas das dimensões (mm) de prototipagem da amostra como placa perfurada.

A Figura 4.40 mostra as placas prototipadas e sinterizadas.

Figura 4.40 – Placas prototipadas sinterizadas.

A Figura 4.41 ilustra o projeto de um bloco tridimensional com macroporosidade interconectada. Após a prototipagem o pó que não recebeu o veículo, dentro dos poros, foi removido manualmente.

Figura 4.41 – Desenho com dimensões (mm) de prototipagem da amostra como bloco macroporoso.

As Figuras 4.42 e 4.43 mostram os blocos prototipados antes e após a sinterização, respectivamente. É destacado que a adição de aditivos orgânicos, ao pó de hidroxiapatita, solúveis com o veículo de impressão tornou possível a consolidação de peças através do processo *3DPrint*, foram obtidos corpos de prova e corpos temáticos com formato e porosidade interconectadas com resistência mecânica suficiente para manuseio e limpeza.

Figura 4.42 – Blocos tridimensionais prototipados e não sinterizados.

Figura 4.43 – Blocos tridimensionais prototipados e sinterizados.

4.6 Prototipagem rápida por SLB

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova técnica de prototipagem rápida, onde ocorre a polimerização da parte líquida de uma barbotina cerâmica pela incidência de luz azul.

Para verificar a polimerização da resina acrílica sobre a incidência do laser com fluência de 170 mW.s/mm^2 , esta foi submetida à emissão do laser azul com percurso direcionado em equipamento CNC, conforme projeto apresentado na Figura 4.44.

Figura 4.44 – Projeto da peça a ser polimerizada.

A Figura 4.45 mostra as imagens de MEV da resina acrílica polimerizada, é observado que a incidência do laser promoveu a cura da resina no formato definido no projeto e que camadas paralelas são unidas quando sobrepostas.

Figura 4.45 – Imagens da resina acrílica polimerizada com luz azul.

Foram preparadas barbotinas nas proporções 1 HA:1,5 resina e 1 HA: 3 resina (em volume) e peças de apenas uma camada foram prototipadas pela incidência de luz, foi verificado que a profundidade de ativação da resina pela luz na barbotina cerâmica foi 0,5 mm.

Para definição da curva de sinterização foi realizado o ATG da resina acrílica, conforme ilustra a Figura 4.46. Pela curva se observa que a resina começa a se decompor a 200 °C e é totalmente decomposta por volta de 600 °C. Assim, a curva de sinterização para os corpos de prova prototipados foi a mesma dos corpos de prova usinados a verde, conforme ilustra a Figura 3.9, com patamar de 1300 °C por 2 horas.

Figura 4.46 – Curva termogravimétrica da resina acrílica.

A Figura 4.47 apresenta a microestrutura das peças prototipadas em duas relações de hidroxiapatita e resina após sinterização a 1300 °C. A relação de 1 HA:1,5 resina (Figura 4.47a e 4.47b) apresentou baixa porosidade e boa sinterização, a relação de 1 HA:3 resina (Figura 4.47c e 4.47d) possui alta porosidade e consequentemente menor resistência mecânica, a peça se quebrou com o manuseio após sinterização. Assim, a relação 1HA: 1,5 resina foi selecionada para realização dos ensaios.

Figura 4.47 – Imagens da superfície das amostras prototipadas e sinterizadas a 1300°C. Em a) e b) relação de HA e resina de 1:1,5 e em c) e d) relação de HA e resina de 1:3.

A Figura 4.48 ilustra o primeiro projeto idealizado de uma peça tridimensional para a prototipagem da barbotina cerâmica. Foram projetadas três camadas com espessura de 0,5 mm cada e macroporos de 2 mm. O tamanho de projeto da peça foi de 7x7x1,5 mm.

Figura 4.48 – Projeto da peça tridimensional com dimensões em milímetros.

A Tabela 4.18 apresenta a programação em linguagem G do percurso, realizado em equipamento CNC, da primeira e última camada. As coordenadas x e y se referem ao percurso de polimerização.

Tabela 4.18 – Programação em linguagem G do percurso das camadas com dupla; x e y se referem aos eixos em percurso em cm.

Linguagem G	Desenho do percurso
G00 x0 y0	
G01 x0.7 y0	
G01 x0.7 y0.7	
G01 x0 y0.7	
G01 x0 y0.0	
G01 x0.05 y0	
G01 x0.05 y0.65	
G01 x0.65 y0.65	
G01 x0.65 y0.05	
G01 x0.05 y0.05	
G01 x0.3 y0.05	
G01 x0.3 y0.65	
G01 x0.4 y0.65	
G01 x0.4 y0.05	
G01 x0.65 y0.05	
G01 x0.65 y0.3	
G01 x0.05 y0.3	
G01 x0.05 y0.4	
G01 x0.65 y0.4	
G01 x0.55 y0.35	
G01 x0.05 y0.35	
G01 x0.65 y0.35	
G01 x0.65 y0.4	
G01 x0.65 y0.65	
G01 x0.4 y0.65	
G01 x0.4 y0.05	
G01 x0.3 y0.05	
G01 x0.3 y0.65	
G01 x0.35 y0.65	
G01 x0.35 y0.05	
G01 x0.35 y0.65	
G01 x0.3 y0.65	
G01 x0.05 y0.65	
G01 x0.05 y0.4	
G01 x0.65 y0.4	
G01 x0.65 y0.3	
G01 x0.05 y0.3	
G01 x0.05 y0.05	
G01 x0 y0.05	
G01 x0 y0	
G01 x0 y0.7	
G01 x0.7 y0.7	
G01 x0.7 y0	
G01 x0 y0	

Foi realizada a prototipagem das três camadas da peça tridimensional conforme projeto. A Figura 4.49 apresenta a peça tridimensional prototipada, porém conforme é observado ocorreu a delaminação das camadas, ou seja, devido à polimerização não houve a adesão entre uma camada e outra.

Figura 4.49 – Peça tridimensional prototipada com delaminação das camadas.

A peça foi sinterizada a 1300 °C e foi realizado o ensaio de MEV para análise microestrutural. As Figuras 4.50 e 4.51 apresentam as imagens em MEV da peça prototipada e sua microestrutura, é possível observar uma boa sinterização com muito baixa porosidade, o que indica a boa reatividade do pó.

Figura 4.50 – Peça tridimensional prototipada e sinterizada a 1300 °C. Em a) e b) partes da peça tridimensional prototipada.

Figura 4.51 - Microestrutura da peça prototipada, em menor e maior magnificação, respectivamente

Com o intuito de resolver o problema da delaminação das camadas foi projetada uma peça que criasse um invólucro ao redor de uma parte não polimerizada da barbotina para que esta promovesse a união entre uma camada e outra por uma seção contínua sem polimerização. A Figura 4.52 ilustra o projeto de um bloco maciço onde foi criado um invólucro para a barbotina.

Figura 4.52 – Corte do projeto do bloco maciço com polimerização das paredes e aprisionamento da barbotina no centro da peça.

A Figura 4.53 mostra a peça prototipada com várias camadas formando um invólucro para a barbotina não polimerizada.

Figura 4.53 – Peça prototipada formando um invólucro na barbotina não polimerizada.

Com a sinterização a 1300 °C a peça se rompeu, conforme mostra a Figura 4.54, isso ocorreu devido ao volume de barbotina não polimerizada que ficou aprisionada, com a sinterização houve a expansão térmica decorrente da degradação da resina que rompeu o invólucro.

Figura 4.54 – Peças prototipadas formando um invólucro na barbotina não polimerizada após a sinterização.

Com base no observado foi idealizado um projeto com a prototipagem de uma peça com várias camadas onde apenas uma pequena quantidade de barbotina cerâmica ficasse sem a polimerização. A Figura 4.55 apresenta o desenho da peça tridimensional com dimensões de 10x10 mm e a Figura 4.56 ilustra o projeto de cada camada, a primeira e a última camada foram totalmente polimerizadas, na segunda camada foram polimerizadas a parte hachurada em azul ficando a barbotina do centro sem polimerização e na terceira camada o laser faz o

percurso marcado em azul hachurado deixando o restante da barbotina sem polimerização para que esta promova a união entre uma camada e outra.

Figura 4.55 – Peça com invólucro para a barbotina.

Figura 4.56 – Camadas da prototipagem, parte hachurada polimerizada e parte azul barbotina sem polimerização.

A Figura 4.57 ilustra o percurso feito pelo laser e a Tabela 4.19 a linguagem G utilizada para a programação do equipamento CNC, x, y e z se referem aos eixos em centímetros, sendo x e y o percurso de polimerização e o eixo z (vertical) para saída de foco em percurso sem polimerização.

Figura 4.57 – Percurso feito pelo laser para polimerização da barbotina.

Tabela 4.19 – Programação em linguagem G das camadas referente ao bloco poroso de 10x10 mm.

Camadas 1 e 5	Camadas 2 e 4	Camada 3
G01 x0 y0 z0 f100	G01 x0 y0 z0	G01 x0 y0 z0 f100
G01 x0 y0 z-1 f100	G01 x0 y0 z-1 f100	G01 x0 y0 z-1 f100
G01 x1 y0 z-1 f1	G01 x1 y0 z-1 f1	G01 x0.2 y0 z-1 f1
G01 x1 y1 z-1	G01 x1 y1 z-1	G01 x0.2 y0.2 z-1
G01 x0 y1 z-1	G01 x0 y1 z-1	G01 x0 y0.2 z-1
G01 x0 y0 z-1	G01 x0 y0 z-1	G01 x0 y0 z-1
		G01 x0 y0 z0 f100
G01 x0.05 y0.05 z-1	G01 x0.05 y0.05 z-1	
G01 x0.95 y0.05 Z-1	G01 x0.95 y0.05 Z-1	G01 x0.4 y0 z0 f100
G01 x0.95 y0.95 Z-1	G01 x0.95 y0.95 Z-1	G01 x0.4 y0 z-1 f100
G01 x0.05 y0.95 Z-1	G01 x0.05 y0.95 Z-1	G01 x0.6 y0 z-1 f1
G01 x0.05 y0.05 z-1	G01 x0.05 y0.05 z-1	G01 x0.6 y0.2 z-1
		G01 x0.4 y0.2 z-1
G01 x0.1 y0.1 z-1	G01 x0.1 y0.1 z-1	G01 x0.4 y0 z-1
G01 x0.9 y0.1 Z-1	G01 x0.9 y0.1 Z-1	G01 x0.4 y0 z0 f100
G01 x0.9 y0.9 Z-1	G01 x0.9 y0.9 Z-1	
G01 x0.1 y0.9 Z-1	G01 x0.1 y0.9 Z-1	G01 x0.8 y0 z0 f100
G01 x0.1 y0.1 z-1	G01 x0.1 y0.1 z-1	G01 x0.8 y0 z-1 f100
	G01 x0.1 y0.1 z0 f100	G01 x1 y0 z-1 f1
G01 x0.15 y0.15 z-1		G01 x1 y0.2 z-1
G01 x0.85 y0.15 Z-1	G01 x0.2 y0.1 z0 f100	G01 x0.8 y0.2 z-1
G01 x0.85 y0.85 Z-1	G01 x0.2 Y0.2 z0 f100	G01 x0.8 y0 z-1
G01 x0.15 y0.85 Z-1	G01 x0.2 Y0.2 z-1 f100	G01 x0.8 y0 z0 f100
G01 x0.15 y0.15 z-1	G01 x0.4 y0.2 z-1 f1	
	G01 x0.4 y0.4 z-1	G01 x0 y0.4 z0 f100
G01 x0.2 y0.2 z-1	G01 x0.2 y0.4 z-1	G01 x0.2 y0.4 z-1 f100
G01 x0.8 y0.2 Z-1	G01 x0.2 y0.2 z-1	G01 x0.2 y0.6 z-1 f1
G01 x0.8 y0.8 Z-1	G01 x0.2 y0.2 z0 f100	G01 x0 y0.6 z-1
G01 x0.2 y0.8 Z-1		G01 x0 y0.4 z-1
G01 x0.2 y0.2 z-1	G01 x0.6 y0.2 z0 f100	G01 x0 y0.4 z0 f100
	G01 x0.6 y0.2 z-1 f100	
G01 x0.4 y0.2 z-1	G01 x0.8 y0.2 z-1 f1	G01 x0.4 y0.4 z0 f100
G01 x0.4 y0.8 z-1	G01 x0.8 y0.4 z-1	G01 x0.6 y0.4 z-1 f100
G01 x0.45 y0.8 z-1	G01 x0.6 y0.4 z-1	G01 x0.6 y0.6 z-1 f1
G01 x0.45 y0.2 z-1	G01 x0.6 y0.2 z-1	G01 x0.4 y0.6 z-1
G01 x0.5 y0.2 z-1	G01 x0.6 y0.2 z0 f100	G01 x0.4 y0.4 z-1
G01 x0.5 y0.8 z-1		G01 x0.4 y0.4 z0 f100
G01 x0.55 y0.8 z-1	G01 x0.6 y0.6 z0 f100	
G01 x0.55 y0.2 z-1	G01 x0.6 y0.6 z-1 f100	G01 x0.8 y0.4 z0 f100
G01 x0.6 y0.2 z-1	G01 x0.8 y0.6 z-1 f1	G01 x1 y0.4 z-1 f100
G01 x0.6 y0.8 z-1	G01 x0.8 y0.8 z-1	G01 x1 y0.6 z-1 f1
	G01 x0.6 y0.8 z-1	G01 x0.8 y0.6 z-1
G01 x0.8 y0.8 z-1	G01 x0.6 y0.6 z-1	G01 x0.8 y0.4 z-1
G01 x0.8 y0.6 z-1	G01 x0.6 y0.6 z0 f100	G01 x0.8 y0.4 z0 f100
G01 x0.2 y0.6 z-1		
G01 x0.2 y0.55 z-1	G01 x0.2 y0.6 z0 f100	G01 x0 y0.8 z0 f100
G01 x0.8 y0.55 z-1	G01 x0.2 y0.6 z-1 f100	G01 x0.2 y0.8 z-1 f100
G01 x0.8 y0.5 z-1	G01 x0.4 y0.6 z-1 f1	G01 x0.2 y1 z-1 f1
G01 x0.2 y0.5 z-1	G01 x0.4 y0.8 z-1	G01 x0 y1 z-1
G01 x0.2 y0.45 z-1	G01 x0.2 y0.8 z-1	G01 x0 y0.8 z-1
G01 x0.8 y0.45 z-1	G01 x0.2 y0.6 z-1	G01 x0 y0.8 z0 f100
G01 x0.8 y0.4 z-1	G01 x0.2 y0.6 z0 f100	
G01 x0.8 y0.4 z0 f100		G01 x0.4 y0.8 z0 f100
	G01 x0 y0.6 z0 f100	G01 x0.6 y0.8 z-1 f100
G00 x0 y0.4 z0	G00 x0 y0 z0	G01 x0.6 y1 z-1 f1
G00 x0 y0 z0		G01 x0.4 y1 z-1
		G01 x0.4 y0.8 z-1
		G01 x0.4 y0.8 z0 f100
		G01 x0.8 y0.8 z0 f100
		G01 x1 y0.8 z-1 f100
		G01 x1 y1 z-1 f1
		G01 x0.8 y1 z-1
		G01 x0.8 y0.8 z-1
		G01 x0.8 y0.8 z0 f100
		G01 x0 y0.8 z0 f100
		G00 x0 y0 z0

Foi realizada a prototipagem rápida de acordo com o projeto e foi encontrada uma grande dificuldade para a retirada da barbotina cerâmica não polimerizada dos poros da peça. Como havia uma parte da barbotina não polimerizada dentro do invólucro, ao realizar a limpeza manual da peça as camadas deslizavam umas sobre as outras deformando a peça e inviabilizando a fabricação de peças porosas. Diversos solventes foram testados para dissolução da barbotina não polimerizada, como álcool etílico, álcool isopropílico, acetona, xilol e metilmetacrilato, nenhum apresentou resultado satisfatório, pois apesar de dissolver a barbotina os solventes deixavam a parte polimerizada frágil e esta se quebrava com o manuseio. Na Figura 4.58 é possível observar a deformação das peças prototipadas e também que os poros não foram totalmente limpos.

Figura 4.58 – Peças prototipadas deformadas após o processo de limpeza com poros obstruídos pela barbotina não polimerizada.

Como a prototipagem de peças com um invólucro da barbotina cerâmica não apresentou resultados satisfatórios e para resolver o problema de delaminação de camadas totalmente polimerizadas, foi projetada uma peça conforme Figura 4.59 e durante o processo

de prototipagem, entre a deposição de uma camada e outra de barbotina foi aplicada uma camada de solvente da resina acrílica, metil metacrilato, que agiu na barbotina polimerizada causando uma leve dissolução da mesma e permitiu a adesão entre uma camada e outra ao se depositar outra camada e esta ser submetida à varredura pelo laser.

Figura 4.59 – Projeto da peça com dimensões em milímetros.

A Tabela 4.20 apresenta a programação da linguagem G da peça, x, y e z se referem aos eixos, sendo x e y o percurso em centímetros e z a posição de foco vertical, em $z = -1$

ocorre a polimerização e em $z = 0$ a luz está fora de foco e não há polimerização, f é a velocidade de traslado.

Tabela 4.20 – Programação em linguagem G da camada referente camada com dupla exposição, sendo x e y o percurso em cm, z posição de foco vertical e f velocidade de traslado.

Linguagem G	Desenho do percurso
G00 x0 y0 z0	
G01 x0 y0 z-1 f100	
G01 x0.6 y0 f1	
G01 x0.6 y0.6	
G01 x0 y0.6	
G01 x0 y0	
G01 x0.05 y0.05	
G01 x0.05 y0.55	
G01 x0.55 y0.55	
G01 x0.55 y0.05	
G01 x0.05 y0.05	
G01 x0.275 y0.05	
G01 x0.275 y0.55	
G01 x0.325 y0.55	
G01 x0.325 y0.05	
G01 x0.55 y0.55	
G01 x0.325 y0.55	
G01 x0.325 y0.05	
G01 x0.275 y0.05	
G01 x0.275 y0.55	
G01 x0.05 y0.55	
G01 x0.05 y0.325	
G01 x0.55 y0.325	
G01 x0.55 y0.275	
G01 x0.05 y0.275	
G01 x0.05 y0.05	
G01 x0 y0.05	
G01 x0 y0	
G01 x0 y0.6	
G01 x0.6 y0.6	
G01 x0.6 y0	
G01 x0 y0 z0 f100	

Na Figura 4.60 é mostrado o processo de prototipagem de três camadas, a primeira camada foi submetida à aplicação da luz e tem a peça polimerizada, no formato projetado, a segunda é uma camada de metil metacrilato, que promove a solubilização da superfície da barbotina polimerizada permitindo a adesão entre uma camada e outra e a terceira camada é outra camada de barbotina polimerizada.

Figura 4.60 – Etapas de prototipagem rápida por SLB.

Nas Figuras 4.61 e 4.62 são observadas as peças tridimensionais prototipadas pela técnica de SLB. Essas peças apresentaram resistência mecânica suficiente para manuseio e limpeza dos poros com a retirada da barbotina não polimerizada.

As dimensões das peças prototipadas foram de $6,5 \pm 0,2$ cm apresentando pouca divergência do valor do projeto. No quesito variação dimensional os equipamentos fornecem um ajuste e a variação pode ser compensada, quanto à dispersão esta deve ser minimizada.

Figura 4.61 – Peças prototipadas pela técnica SLB.

Figura 4.62 – Detalhe dos poros das peças prototipadas pela técnica de SLB.

As Figuras 4.63 e 4.64 mostram as peças prototipadas após a sinterização a 1300 °C.

Figura 4.63 – Peças prototipadas por SLB e sinterizadas a 1300 °C.

Figura 4.64 – Peças prototipadas por SLB e sinterizadas a 1300 °C.

5 CONCLUSÕES

O processamento desenvolvido da hidroxiapatita a partir do osso bovino teve êxito nas propriedades químicas e mecânicas de peças obtidas por prensagem isostática seguida de usinagem a verde, padrão referência de prototipagem deste trabalho. Por ele se obteve resistência à flexão de 100 MPa com relativa baixa dispersão, nestas amostras a aparência translúcida sinaliza para bom desempenho no processamento efetuado.

O processo de moagem em moinhos de bolas e vibratório se mostrou bastante adequado para obtenção de pós submicrométricos resultando em diâmetro médio equivalente de 0,35 μm . A utilização do ácido para-aminobenzóico, como defloculante, foi determinante para o sucesso da moagem, onde analiticamente todas as partículas ficaram com diâmetro esférico equivalente abaixo de 1 μm .

Foi detectada forte influência no processamento do pó de hidroxiapatita com as propriedades mecânicas dos corpos de prova. Foi obtido desempenho muito superior com o processamento em meio alcoólico que apresentou menor faixa de distribuição granulométrica (curva mais fechada) e consequentemente melhor empacotamento e densificação, influenciando diretamente no desenvolvimento microestrutural (crescimento dos grãos) e subsequentemente nas propriedades mecânicas. É provável que na moagem em meio aquoso ocorreu a adsorção de água pelos grupos hidroxílicos da hidroxiapatita criando uma interface entre as partículas que inibiu a reação de sinterização do estado sólido. A rota de processamento com meio alcoólico evitou este efeito.

Também foi verificado que os corpos processados via alcoólica apresentaram melhor estabilidade da fase hidroxiapatita bovina (não estequiométrica) sem decomposição em outros fosfatos de cálcio com sinterização a 1300 °C, o que se conclui ser uma vantagem do processamento em meio alcoólico.

Com a adição de 1 % em volume de alumina e *whiskers* de alumina na matriz de hidroxiapatita se obteve uma melhora na resistência mecânica de aproximadamente 69 % e 73 %, respectivamente; um aumento na dureza com introdução de alumina em aproximadamente 8,6 % e sem ganho significativo com a introdução do *whiskers* de alumina, porém a tenacidade à fratura não teve um ganho significativo com a adição dos reforços.

A usinagem a verde de *blanks* previamente compactados é uma técnica extensivamente utilizada pela indústria na fabricação seriada de velas automotivas, dedais de sensores e oxigênios, isoladores cerâmicos e outros, e quando aplicada em máquinas CNC

para produtos individuais é considerada como prototipagem rápida subtrativa, ou *near net shape*, apresenta a maximização das propriedades mecânicas e é vista neste trabalho com grande potencial para aplicações que estará sujeitas a carregamento mecânico.

A prototipagem em *3DPrint* é sem dúvidas uma técnica muito econômica, extremamente flexível e se utiliza de um equipamento de princípio muito simplificado, entretanto sua principal desvantagem esteve nas limitadas resistência mecânica e alta retração (21 %), pois se obteve 6 MPa de resistência a flexão em corpo de prova teoricamente denso, a sinterização foi menos efetiva comparado com as outras técnicas utilizadas. Certamente ajustes no processo podem melhorar esses requisitos, porém a limitação da temperatura de sinterização que a estabilidade da fase cristalina da hidroxiapatita impõe se apresenta como um indicativo de limitação da técnica nos quesitos de propriedade mecânica.

A inovadora técnica de SLB mostrou potencial para desenvolvimento, nela a barbotina com relação ideal foi de 1 HA: 1,5 resina (em volume) que apresentou uma boa sinterização, resistência mecânica ao manuseio e muito baixa porosidade. O pó de hidroxiapatita apresentou uma boa reatividade apresentando uma microestrutura com muito baixa porosidade. A delaminação das camadas foi resolvida com a aplicação de um solvente da resina acrílica entre uma camada e outra, o que sinaliza para uma etapa de preparação automática após conformação de cada camada.

Aplicações de implantes ósseos são ilimitadas pela necessidade de patologia ou reparo devido a um trauma, seja pelo formato ou pela resistência mecânica. A personalização de cada substituto ósseo e os fatores econômicos determinarão a seleção do material e técnica de manufatura, por este trabalho, se conclui que há uma boa margem para solução com o uso de hidroxiapatita de origem bovina, com processamento avançado e associado com manufaturada por prototipagem rápida seja por usinagem de *blank*, *3DPrint* ou futura SLB ou mesmo por outras técnicas publicadas. É visto com muito otimismo esta linha de pesquisa onde trabalhos personalizados se tornarão acessíveis a todo público.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento da hidroxiapatita com maiores concentrações de alumina e *whiskers* de alumina;
- Utilizar *whiskers* com comprimento na escala micrométrica;
- Estudar a superfície de fratura da hidroxiapatita para entender qual melhor mecanismo de reforço;
- Utilizar *whiskers* de outros materiais como zircônia, TCP, hidroxiapatita e nanotubos de carbono;
- Estudar as vantagens da manufatura com *hotpressing*, e sinterização por micro-ondas e também com pós granulados em *spray dryer*;
- Testar outras concentrações de ligantes no pó de hidroxiapatita para a técnica de *3DPrint*;
- Aprimorar a técnica de prototipagem rápida SLB através do estudo de métodos de limpeza dos poros para obtenção de porosidade micrométrica;
- Realizar ensaios de resistência mecânica nas peças prototipadas;
- Realizar ensaios *in vitro* e *in vivo* das peças prototipadas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹

ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness. I. Direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, p. 533-538, 1981.

AOKI, H. **Science and medical applications of hydroxyapatite**. Tokyo: Takayama Press System Center, 1991. 214 p.

ARAÚJO, L. A. O.; SILVEIRA, Z. C.; FORTULAN, C. A. Desenvolvimento de um projeto conceitual e construção de um protótipo de uma mini máquina de corte abrasivo para o corte de substratos de alumina. In: VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2010, Campina Grande. **Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373-88**: Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products, 2006. 2p.

_____. **ASTM F1185-03**: Standard specification for composition of hydroxylapatite for surgical implants, 2009. 3p.

_____. **ASTM C1684-08**: Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature-cylindrical rod strength, 2008. 19p.

BAGNATO, V. S. **Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2008. 87 p.

BAUER, T; MUSCHLER, G. F. Bone Graft Materials. An overview of the basic science. *Clinical Orthopaedics & Related Research*, v. 371, p. 10-27, 2000.

BERGLUNDH, T., LINDHE, J. Healing around implants placed in bone defects treated with bio-oss®. An experimental study in the dog. **Clinical Oral Implants Research**, v. 8, p. 117-124, 1997.

BEST, S. M.; PORTER, A. E.; THIAN, E. S.; HUANG, J. Bioceramics: past, present and for the future. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1319-1327, 2008.

---

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

BINYAMIN, G.; SHAFI, B. M.; MERY, C. M. Biomaterials: a primer for surgeons. **Seminars in Pediatric Surgery**, v. 15, p. 276-283, 2006.

BUTSCHER, A.; BOHNER, M.; HOFMANN, S.; GAUCKLER, L.; MÜLLER, R. Structural and material approaches to bone tissue engineering in powder-based three-dimensional printing, **Acta Biomaterialia**, v. 7, p. 907-920, 2011.

BUTSCHER, A.; BOHNER, M.; ROTH, C.; ERNSTBERGER, A.; HEUBERGER, R.; DOEBELIN, N.; ROHR, P. R.; MÜLLER, R. Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 373-385, 2012.

CAMILO, C. C. *Scaffolds para Implantes ósseos em alumina/hidroxiapatita/biovidro: análises mecânica e in vitro*. 2006, 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

_____. **Implantes de alumina em gradiente funcional de porosidade recobertos com hidroxiapatita e biovidro: avaliação da osseointegração**. 2010, 196p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CARRODEGUAS, R. G.; MONDÉJAR, S. P.; SANTOS, L. A. RIGO, E. C. S.; BOSCHI, A. O. Cimentos de fosfato de cálcio. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 10, p. 30-32, 1999.

CARVALHO, P. S. P.; BASSI, A. P. F.; VIOLIN, L. A. Revisão e proposta de nomenclatura para os biomateriais. **ImplantNews**, v. 1, n. 3, p. 255-259, 2004.

CHUA, C. K.; LEONG, K. F.; TAN, K. H.; WIRIA, F. E.; CHEAH, C. M. Development of tissue scaffolds using selective laser sintering of polyvinyl alcohol/hydroxyapatite biocomposite for craniofacial and joint defects. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 15, p. 1113-1121, 2004.

CHUN, Y.; GUO, Y.; ZHANG, M. Thermal decomposition and mechanical properties of hydroxyapatite ceramic. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, p. 254-258, 2010.

DALAPICULA, S. S.; VIDIGAL JUNIOR, G. M.; CONS, M. B.; CARDOSO, E. S. Características físico-químicas dos biomateriais utilizados em enxertias ósseas. Uma revisão crítica. **ImplantNews**, v. 3, n. 5, 2006.

FANG, Z.; FENG, Q.; TAN, R. In-situ grown hydroxyapatite whiskers reinforced porous HA bioceramic. **Ceramics International**, v. 39, p. 8847-8852, 2013.

FOGGIATTO, J. A. O uso da prototipagem rápida na área médico-odontológica. **Tecnologia & Humanismo**, Curitiba, v. 1, p. 60-68, 2006.

FORTULAN, C. A.; PEDROSO, M. P. G.; PENAZZI, L. A.; PURQUERIO, B. M. Prensa isostática de vasos gêmeos: projeto. **Cerâmica**, v. 60, p. 199-204, 2014.

FORTULAN, C. A. **Compósito alumina-zircônia**: obtenção através de conformação coloidal e caracterização microestrutural. Relatório de Pós-doutorado – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999. 82p.

FUNG, Y. C. **Biomechanics**: mechanical properties of living tissues. 2nd ed, New York: Springer-Verlag, 1993. 568p.

GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies**: rapid prototyping to direct digital manufacturing. New York, London: Springer, 2010. 484p.

GORNI, A. A. Introdução à Prototipagem Rápida e seus Processos. **Revista Plástico Industrial**, p. 230-239, 2001.

HALOUANI, R.; BERNACHE-ASSOLLANT, D.; CHAMPION, E.; ABABOU, A. Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 5, n. 8, p. 563–568, 1994.

HENCH, L. L. Bioceramics: From Concept to Clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 7, p. 1487-1510, 1991.

_____. Biomaterials: a forecast for the future. **Biomaterials**, v. 19, n. 16, p. 1419-1423, Aug. 1998.

_____. Biomateriais: uma introdução. In: ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais**: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. p. 1-7.

HERLIANSYAH, M. K.; SUYITNO, DEWO, P.; HAMDI BIN ABDUL SHUKOR, M.; IDE-EKTESSABI, A. Development and characterization of bovine hydroxyapatite porous bone graft for biomedical applications. **Advanced Materials Research**, v.277, p. 59-65, 2011.

HOEPFNER, T. P.; CASE, E. D. The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite. **Ceramics International**, v. 29, p. 699-706, 2003.

HUTMACHER, D. W.; WOODRUFF, M. A. Design, fabrication, and characterization of scaffolds via solid free-form fabrication techniques. In: CHU, P. K.; LIU, X. **Biomaterials fabrication and processing handbook**. Boca Raton: CRC Press/ Taylor & Francis Group, 2008. p. 45-67.

JILKA, R. L. Biology of the Basic Multicellular Unit and the Pathophysiology of Osteoporosis. **Medical and Pediatric Oncology**, v. 41, p. 182-185, 2003.

JUANG, H. Y.; HON, M. H. Fabrication and mechanical properties of hydroxyapatite-alumina composites. **Materials Science and Engineering**, C2, p. 77-81, 1994.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. **Histologia básica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1995. 433 p.

KANAZAWA, T. **Inorganic phosphate materials**. 2nd ed. Tokyo: Kodansha, 1989. 288 p.

KARAGEORGIU, V.; KAPLAN, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. **Biomaterials**, v. 26, p. 5474-5491, 2005.

KATTI, K. S. Biomaterials in total joint replacement. **Colloids and Surfaces**, n. 39, p. 133-142, Feb. 2004.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M.; NAKAMURA, T. Bioactive metals: preparation and properties. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 15, n. 2, p. 99-107, 2004.

KRUZIC, J. J.; KIM, D. K.; KOESTER, K. J.; RITCHIE, R. O. Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 2, p. 384-395, 2009.

KUSRINI, E.; SONTANG, M. Characterization of x-ray diffraction and electron spin resonance: Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, p. 118-125, 2012.

LAWN, B. R., EVANS, A. G., MARSHALL, D. B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, p. 574-581, 1980.

LEGEROS, R. Z.; LEGEROS, J. P., Dense Hydroxyapatite. In: HENCH, L. L., WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 139-180.

LIU, C.; WANG, W.; SHEN, W.; CHEN, T.; HU, L.; CHEN, Z. Evaluation of the biocompatibility of a nonceramic hydroxyapatite. **Journal of Endodontics**, v. 23, n. 8, p. 490-493, 1997.

MAIORANA, C.; BERETTA, M.; SALINA, S.; SANTORO, F. Reduction of autogenous bone graft resorption by means of Bio-Oss coverage: A prospective study. **The International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry**, v. 25, p. 19-25, 2005.

MARGARIDO, A., PURQUERIO, B. M.; FOSCHINI, C. R.; BAUMGART, H.; FORTULAN, C.A., Influence of the green machining parameters on the mechanical properties of alumina rods. **Journal of Materials Processing Technology**, (submetido), 2014.

MARSHALL JR., G. W.; BALOOCH, M.; GALLAGHER, R. R.; GANSKY, S. A.; MARSHALL, S. J. Mechanical properties of the dentinoenamel junction: AFM studies of nanohardness, elastic modulus, and fracture. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 54, p. 87-95, 2001.

MEIRA, C. R.; CARVALHO, J.; PURQUERIO, B. M.; FORTULAN, C. A. Desenvolvimento de pó à base de gesso e binder para prototipagem rápida. **Cerâmica**, v. 59, p. 401-408, 2013.

_____. Desenvolvimento de veículo e pó à base de gesso para prototipagem rápida tipo impressão 3D. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 55., 2011, Porto de Galinhas. **Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo, 2011. p. 1477-1488.

MEIRA, C. R.; GARCIA, L. H. T.; PURQUERIO, B. M.; FORTULAN, C. A. Desenvolvimento de pó a base de gesso para prototipagem rápida tipo: 3D print. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 54., 2010, Foz do Iguaçu. **Anais do 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo, 2010.

MELO, N. S. **Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama**. 2004. 151p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

- MISCH C. E. Biomateriais utilizados em implantes dentários. In: MISCH CE, editor. **Implantes dentários contemporâneos**. 2ª Ed. São Paulo: Ed. Santos; p. 271-302, 2000.
- MOTISUKE, M. **Síntese de cimento ósseo a base de α -TCP e estudo da influência do Mg e Si nas suas propriedades finais**. 2010, 160p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- MULLINS, L. P.; BRUZZI, M. S.; MCHUGH, P. E. Measurement of the microstructural fracture toughness of cortical bone using indentation fracture. **Journal of Biomechanics**, v. 40, p. 3285-3288, 2007.
- MURALITHRAN, G.; RAMESH, S. The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite. **Ceramics International**, v. 26, p. 221-230, 2000.
- NIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D. P. H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, p. 13-16, 1982.
- OLIVEIRA, M. F.; MAIA, I. A.; NORITOMI, P. Y.; NARGI, G. C.; SILVA, J. V. L.; FERREIRA, B. M. P.; DUEK, E. A. R. Construção de scaffolds para engenharia tecidual utilizando prototipagem rápida. **Revista Matéria**, v. 12, n. 2, p. 373-382, 2007.
- OOI, C. Y.; HAMDY, M.; RAMESH, S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. **Ceramics International**, v. 33, p. 1171-1177, 2007.
- PADILLA, S.; VALLET-REGÍ, M.; GINEBRA, M. P.; GIL, F. J. Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by the gelcasting method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 375-383, 2005.
- PARK, J. B. **Biomaterials an introduction**. New York: Plenum Press, 1980. 251 p.
- _____. **Biomaterials science and engineering**. New York: Plenum Press 1984. 326 p.
- PARK, J. B.; BRONZINO, J. D. **Biomaterials: principles and applications**. CRC Press, 2003. 250p.
- PEREIRA, M. M.; VASCONCELOS, W. L.; ZAVAGLIA, C. A. C. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. p. 61-81.

PIATTELLI, M.; FAVERO, G. A.; SCARANO A.; ORSINI, G.; PIATTELLI, A. Bone reactions to anorganic bovine bone (Bio-oss) used in sinus augmentation procedures: A histologic long-term report of 20 cases in humans. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, v. 14, p. 835-840, 1999.

PONTON, C. B.; RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test: Part 1 Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. **Materials Science and Technology**, v. 5, p. 865-872, 1989.

QUINN, G. D.; BRADT, R. C. On the vickers indentation fracture toughness test. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 673-680, 2007.

RAMESH, S.; AW, K. L.; TOLOUEI, R.; AMIRIYAN, M.; TAN, C. Y.; HAMDI, M.; PURBOLAKSONO, J.; HASSAN, M. A.; TENG, W. D. Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods. **Ceramics International**, v. 39, p. 111-119, 2013.

RAPACZ-KMITA, A.; SŁÓWARCZYK, A.; PASZKIEWICZ, Z. Mechanical properties of HAp-ZrO₂ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 1481-1488, 2006.

RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: materials, properties, applications**. London: Chapman & Hall, 1992, 416p.

RHEE, J. M.; BODEN, S. D. Opportunities in spinal applications. In: HOLLINGER, J. O.; EINHORN, T. A.; DOLL, B. A.; SFEIR, C. **Bone tissue engineering**. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 315-329.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 2nd ed., Marcel Dekker, Inc. New York, USA, 1992. 880 p.

RIGO, E. C. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.; BOSCH, A. O.; CARRODEGUAS, R.G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 15, n. 1-2, p. 21-29, 1999.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 276-286, 2003.

SCHUMACHER, M.; DEISINGER, U.; DETSCH, R.; ZIEGLER, G. Indirect rapid prototyping of biphasic calcium phosphate scaffolds as bone substitutes: influence of phase composition, macroporosity and pore geometry on mechanical properties. **Journal Materials Science: Material in Medicine**, v. 21, p. 3119-3127, 2010.

SEITZ, H.; RIEDER, W.; IRSEN, S.; LEUKERS, B.; TILLE, C. Three-Dimensional Printing of Porous Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 74B, n. 2, p. 782-788, 2005.

SEO, J. J.; KUK, S. T.; KIM, K. Thermal decomposition of PVB (polyvinyl butyral) binder in the matrix and electrolyte of molten carbonate fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 69, p. 61-68, 1997.

SIEGMAN, A. E. **Lasers**. Mill Valley: University Science Books, 1986. 1283p.

STOCH, A.; JASTRZEBSKI, W.; BROZEK, W.; STOCH, J.; SZARANIEC, J.; TRYBALSKA, B.; KMITA, G. FTIR absorption-reflection study of biomimetic growth of phosphates on titanium implants. **Journal of Molecular Structure**, v. 555, p. 375-382, 2000.

STOCH, A.; BROZEK, A.; BŁAZEWCZ, S.; JASTRZEBSKI, W.; STOCH, J.; ADAMCZYK, A.; RÓJ, I. FTIR study of electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on carbon materials. **Journal of Molecular Structure**, 651–653, p. 389-396, 2003.

STOKES, R. J. **The science of ceramic machining and surface finishing**, NBS Special Publication 348, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., 1972, p. 347.

SUCHANEK, W.; YOSHIMURA, M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 1, p. 94-117, 1998.

THANGAMANI, N.; CHINNAKALI, K.; GNANAM, F. D. The effect of powder processing on densification, microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite. **Ceramics International**, v. 28, p. 355-362, 2002.

THYAGARAJAN, K.; GHATAK, A. **Lasers: fundamentals and applications**. 2nd ed., New York: Springer, 2011. 650 p.

ULLRICH Jr., P. F. **Bone Graft Substitutes**. 1999. Disponível em: <<http://www.spine-health.com/treatment/spinal-fusion/bone-graft-substitutes>>. Acesso em: 20 dez. 2011.

VALLET-REGÍ, M. Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos. [200-]. Disponível em: < <http://www.aecientificos.es/empresas/aecientificos/documentos/Biomateriales.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2012.

VALLET-REGÍ, M.; CALBET-GONZÁLEZ, J. M. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. **Progress in solid state chemistry**, v. 32, n. 1/2, p. 1-31, 2004.

VALLET-REGÍ, M.; RUIZ-HERNÁNDEZ, E. Bioceramics: From Bone Regeneration to Cancer Nanomedicine. **Advanced Materials**, v. 23, p. 5177-5218, 2011.

VISWANATH, B.; SHASTRY, V. V.; RAMAMURTY, U.; RAVISHANKAR, N. Effect of calcium deficiency on the mechanical properties of hydroxyapatite crystals. **Acta Materialia**, v. 58, p. 4841-4848, 2010.

VOZZI, G.; AHLUWALIA, A. Rapid prototyping methods for tissue engineering applications. In: CHU, P. K.; LIU, X. **Biomaterials fabrication and processing handbook**. Boca Raton: CRC Press/ Taylor & Francis Group, 2008. p. 95-114.

WARNKE, P. H.; SEITZ, H.; WARNKE, F.; BECKER, S. T.; SIVANANTHAN, S.; SHERRY, E.; LIU, Q.; WILTFANG, J.; DOUGLAS, T. Ceramic scaffolds produced by computer-assisted 3D printing and sintering: characterization and biocompatibility investigations. **Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials**, v. 93B, n. 1, 2010.

WILLIAMS, D. F. **Definitions in biomaterials**: proceeding of a consensus conference of the european society for biomaterials. Chester. Progress in biomedical engineering. Amsterdam: Elsevier, 1987.

_____. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v. 29, p. 2941-2953, 2008.

_____. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v. 30, p. 5897-5909, 2009.

YANG, Y., DENNISON, D., ONG, J. L. Protein adsorption and osteoblast precursor cell attachment to hydroxyapatite of different crystallinities. **International Journal of Oral and Maxillofacial Implants**, v. 20, p. 187-192, 2005.

ZHOU, J.; ZHANG, X.; CHEN, J.; ZENG, S.; DE GROOT, K. High-temperature characteristic of synthetic hydroxyapatite. **Journal Materials Science: Material in Medicine**, v. 4, p. 83-85, 1993.