

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

BEATRIZ PINETTI ANGONESE

**ESTUDO TEÓRICO COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE MANUFATURA
ADITIVA - ESTEREOLITOGRAFIA E SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER -
PARA PRODUÇÃO DE SCAFFOLDS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2021

BEATRIZ PINETTI ANGONESE

**ESTUDO TEÓRICO COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE MANUFATURA
ADITIVA - ESTEREOLITOGRAFIA E SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER -
PARA PRODUÇÃO DE *SCAFFOLDS***

Exame de qualificação do trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento acadêmico de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Florian

LONDRINA

2021



Apêndice 11 TERMO DE APROVAÇÃO

BEATRIZ PINETTI ANGONESE

ESTUDO TEÓRICO COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE MANUFATURA ADITIVA – ESTEREOLITOGRAFIA E SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER – PARA PRODUÇÃO DE SCAFFOLDS

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 14 de agosto de 2021 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^a. Dr^a. Pollyane Marcia de Souto
(UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula
(UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Marcio Florian
(UTFPR – DAEMA)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus por ter me guiado até aqui.

Aos meus pais, Valmir e Célia, pelo investimento em meus estudos e por estarem sempre ao meu lado me ajudando a enfrentar as adversidades da vida.

Agradeço o apoio do meu professor e orientador Prof. Dr. Márcio Florian pela disposição, por ter me acolhido como orientanda e ter me passado seus ensinamentos de forma brilhante.

Ao meu namorado, Eduardo, por toda paciência ao longo desses anos e por me encorajar durante toda a graduação.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente participaram durante essa etapa cheia de desafios e sucessos que foi a graduação em Engenharia de Materiais na minha vida.

RESUMO

ANGONESE, B.P. **Estudo teórico comparativo entre as técnicas de manufatura aditiva - estereolitografia e sinterização seletiva a laser - para obtenção de *scaffolds***. 2021. 45f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2021.

A manufatura aditiva tem como base a fabricação de peças 3D por meio da deposição do material em camadas sucessivas a partir de um modelo gerado por computador. Tal técnica apresenta diferentes processos tecnológicos e a escolha para obtenção da peça 3D depende da sua aplicação, do tipo de material e do estado (sólido, líquido, pasta ou pó) da matéria-prima. É utilizada em diversas áreas, nos mais variados setores industriais como: automobilístico, alimentício, mobiliário, medicina entre outros. Esse trabalho explora a manufatura aditiva utilizada para a confecção de *scaffolds* utilizando hidroxiapatita, e tem como objetivo geral comparar duas das tecnologias mais empregadas para obtenção desse material, estereolitografia e sinterização seletiva a laser, quanto a morfologia do material utilizado, relação custo/benefício, facilidade de processamento, possibilidade de produção em grande escala e redução de resíduos.

Palavras-chave: Manufatura aditiva; estereolitografia; sinterização seletiva a laser; biomaterial.

ABSTRACT

ANGONESE, B.P. **Comparative theoretical study between additive manufacturing techniques, stereolithography and selective laser sintering, to obtain scaffolds.** 2021. 45f Course completion work (Bachelor in Materials Engineering) - Academic Department of Materials Engineering. Federal University of Technology Paraná. Londrina, 2021.

Additive manufacturing is based on the manufacture of 3D parts through the depositing of material in successive layers from a computer-generated model. This technique has different technology processes and the choice to obtain the 3D part depends on its application, the type of material and the state (solid, liquid, paste or powder) of the raw material. It is used in several areas, in the most varied industrial sectors such as: automotive, food, furniture, medicine, among others. This work explores the additive manufacturing used to make hydroxyapatite's scaffolds, and aims to compare two of the most used technologies to obtain this material, stereolithography and selective laser sintering, regarding the morphology of the material, cost/benefit ratio, facility of processing, possibility of large-scale production and reduced waste.

Keyword: Additive manufacturing; stereolithography; selective laser sintering; biomaterial.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Origens dos enxertos ósseos ----- | 17 |
| Figura 2 - Classe dos biomateriais ----- | 18 |
| Figura 3 - Técnica de produção de <i>scaffolds</i> ----- | 20 |
| Figura 4 - Estrutura hexagonal da hidroxiapatita ----- | 24 |
| Figura 5 - Processo de MA ----- | 26 |
| Figura 6 - Processo genérico de MA ----- | 27 |
| Figura 7 - SLA-1, primeiro equipamento a ser comercializado ----- | 28 |
| Figura 8 - DTM SinterStation 2500 ----- | 29 |
| Figura 9 - Processo de SLA ----- | 30 |
| Figura 10 - Processo de SLS ----- | 33 |
| Figura 11 - Redução do Supply Chain com a utilização de manufatura aditiva ----- | 35 |
| Figura 12 - (a) Scaffold produzido por SLA, (b) Scaffold produzido por lixiviação. --- | 39 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Etapa do crescimento ósseo e o tamanho de poro correspondente. | 21 |
| Tabela 2 - Propriedades mecânicas da HAP sinterizada com tecidos calcificados de vertebrados. | 25 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 - Processos de MA classificados de acordo com o estado inicial da matéria- prima..... | 29 |
| Quadro 2 - Vantagens e Desvantagens dos métodos SLA e SLS | 37 |

LISTA DE SIGLAS

3D - Estrutura Tridimensional

BBP - Ftalato de Benzilbutila

CAD - Computer Aided Design

HAP - Hidroxiapatita

IB - Bioatividade

MA - Manufatura Aditiva

PEMA - Polimetacrilato de Etila

PGA - Poli ácido glicólico

PLA - Ácido Polilático

PMMA - Polimetilmetacrilato

PU - Poliuretano

SLA - Estereolitografia

SLS - Sinterização Seletiva a Laser

STL - Standard Triangle Language ou Standard Tessellation Language

TCP - Trifosfato de Cálcio

UV - Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 OBJETIVOS | 14 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 14 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 14 |
| 3 JUSTIFICATIVA | 15 |
| 4 REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 4.1 BIOMATERIAIS | 16 |
| 4.1.1 Classificação quanto a forma de obtenção | 17 |
| 4.1.2 Classificação quanto ao comportamento fisiológico | 18 |
| 4.1.3 Características de um biomaterial | 19 |
| 4.2 ENGENHARIA DE TECIDOS | 19 |
| 4.3 <i>SCAFFOLDS</i> | 20 |
| 4.4 BIOCERÂMICAS | 21 |
| 4.4.1. Fosfato de Cálcio | 22 |
| 4.4.2 Apatitas | 22 |
| 4.4.3 Hidroxiapatita | 23 |
| 4.5 MANUFATURA ADITIVA (MA) | 25 |
| 4.5.1 Estereolitografia (SLA) | 30 |
| 4.5.2 Sinterização seletiva a laser (SLS) | 32 |
| 5 METODOLOGIA | 34 |
| 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 6.1 VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA MA | 35 |
| 6.2 SCAFFOLD DE HIDROXIAPATITA | 37 |
| 6.3 MERCADO NA ATUALIDADE | 40 |
| 7 CONCLUSÕES | 42 |
| 8 REFERÊNCIAS | 43 |

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam excelentes propriedades mecânicas como dureza e resistência à compressão, além de alto ponto de fusão o que os torna mais atrativos quando comparados aos materiais metálicos e polímeros. Devido aos materiais cerâmicos apresentarem baixa tenacidade, baixa ductilidade e fragilidade a trincas, seu uso é restringido em algumas aplicações.

A Manufatura Aditiva (MA), também chamada de Prototipagem Rápida ou Impressão 3D, é uma tecnologia utilizada para confecção automatizada de peças construídas camada por camada. As principais vantagens dessa técnica são produzir peças personalizadas rapidamente a partir de modelos tridimensionais feitos em computadores e a liberdade de design em que é possível a construção de peças com geometrias complexas e alta precisão.

O uso de MA para a fabricação de estruturas cerâmicas pode ser feito através de diferentes processos como extrusão do material, estereolitografia, sinterização seletiva a laser, impressão por jato de tinta, dentre outras.

A estereolitografia é a técnica pioneira de MA testada pela primeira vez em 1986 sendo esta revolucionária pois transformou todo processo de fabricação ao eliminar métodos ineficientes e caros. Ao longo de décadas, passou por diversos aperfeiçoamentos proporcionando qualidade de acabamento superficial comparável à usinagem. Em seu processamento é utilizado radiação ultravioleta (UV) para a cura da resina polimérica. A técnica de sinterização seletiva a laser utiliza um feixe de laser para prover energia e dar forma as peças a partir de material pulverulento. Ambas as técnicas possuem uma ampla gama de aplicações devido a sua adaptabilidade aos mais variados setores da indústria.

Esta tecnologia está cada dia mais presente e suas aplicações variam nas mais diferentes áreas como: iluminação, alimentos, vestuário, calçados, construção, instrumentos musicais, médica (com próteses, implantes e até órgãos artificiais), odontológica, aeronáutica, móveis, entre diversas outras áreas.

Na área médica/odontológica, é comumente utilizado para a produção de *scaffolds*, ou seja, para a produção de um suporte que otimiza a proliferação celular fazendo com que a regeneração óssea ocorra de forma mais rápida contribuindo para a recuperação do paciente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo bibliográfico entre as técnicas de manufatura aditiva - estereolitografia e sinterização seletiva a laser- utilizando hidroxiapatita como biomaterial para produção de *scaffolds*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o uso da hidroxiapatita como biocerâmica por meio de pesquisas bibliográficas;
- Estudar os principais parâmetros a serem controlados no material e entender sua relação direta com o tamanho e formato de poros;
- Avaliar a viabilidade do uso de manufatura aditiva para produção de *scaffold*;
- Pesquisar sobre duas diferentes técnicas de impressão – Estereolitografia e Sinterização Seletiva a Laser – por meio de levantamento de estudos já realizados;
- Considerar as principais vantagens e desvantagens de cada técnica;
- Verificar o panorama sobre o mercado na atualidade.

3 JUSTIFICATIVA

Com o aumento da expectativa de vida e, conseqüentemente do bem-estar da população, a engenharia em conjunto com a medicina estão avançando cada vez mais rápido e buscando trazer mais conforto para o dia a dia dos pacientes. Outra preocupação que vem ganhando cada vez mais espaço é a busca por produtos e processos mais sustentáveis, principalmente pela diminuição da geração de resíduos, um dos grandes responsáveis pela poluição global, e a manufatura aditiva tem se mostrado muito eficiente nesses aspectos.

Na manufatura aditiva podem ser utilizados diferentes categorias de materiais, dentre eles, a hidroxiapatita que é uma das mais utilizadas devido sua similaridade com a fase mineral óssea que a confere uma alta biocompatibilidade, sendo possível sua utilização em diferentes aplicações médicas mas principalmente como *scaffolds*.

Nesse sentido, esse trabalho tem por objetivo apresentar a importância da manufatura aditiva no processo de confecção de *scaffolds* a base de hidroxiapatita.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 BIOMATERIAIS

Biomateriais é a área da ciência que estuda os materiais que são compatíveis com o sistema fisiológico dos seres humanos (Pires et al., 2015).

Segundo a Conferência de Consenso em Biomateriais para aplicações clínicas, realizada em 1982, biomateriais são: “Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo”. Os biomateriais têm como principal objetivo fazer interface e interagir com os sistemas biológicos a fim de tratar, restaurar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo. (Ibuki, 2014, p. 19)

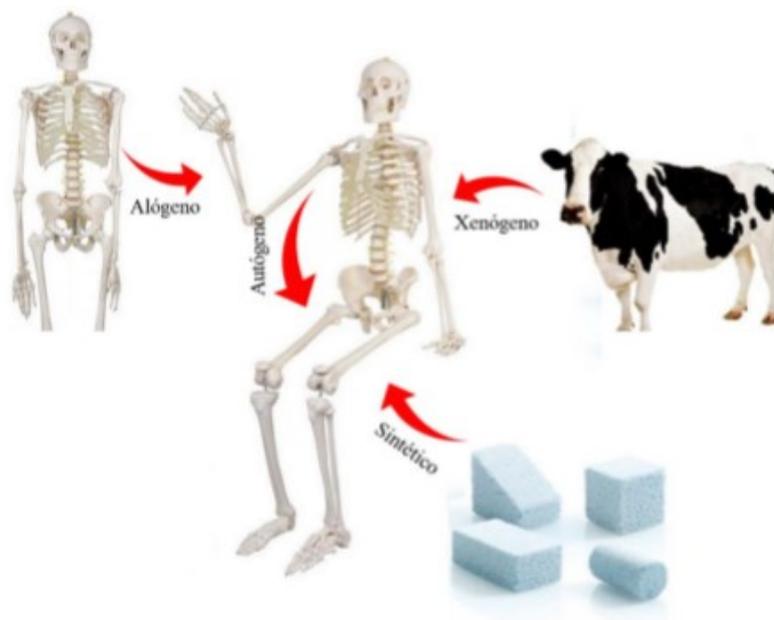
Um biomaterial substituto deve apresentar características como osteogênese, osteoindução e osteocondução. A osteogênese é capacidade de contribuir para a formação do novo tecido através de células maduras, a osteoindução é a capacidade de contribuir para a formação do novo tecido através de células imaturas (células mesenquimais) e a osteocondução é capacidade de contribuir para a formação óssea. (Vieira, 2018).

Quando uma pessoa apresenta algum defeito ósseo decorrente de tumores ou outros traumas no tecido ósseo, é necessário um enxerto ósseo. Os enxertos são utilizados visando a regeneração óssea e podem ser empregados em diferentes especialidades como ortopedia, oncologia, cirurgia plástica e odontologia (implantodontia e cirurgia bucomaxilofacial) (Siqueira, 2018).

Os enxertos ósseos podem derivar de quatro origens diferentes (Figura 1):

- i) Autógeno: proveniente do corpo do próprio paciente;
- ii) Xenógeno: proveniente de outros seres vivos, no caso, animais como porcos, cavalos e mais comumente de bovinos;
- iii) Alógeno: proveniente de outros seres humanos, no caso, de cadáveres;
- iv) Sintético: provenientes de sínteses laboratoriais.

Figura 1 - Origens dos enxertos ósseos



Fonte: Vieira (2018).

4.1.1 Classificação quanto a forma de obtenção

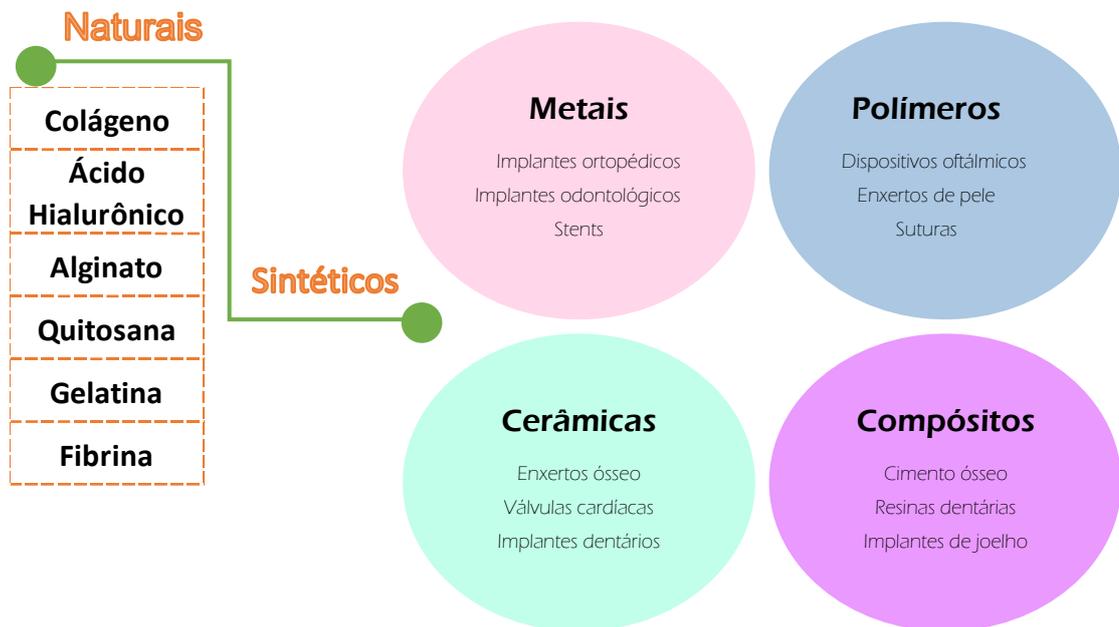
Os biomateriais são distribuídos em dois grupos: os naturais e os sintéticos. Os biomateriais naturais são aqueles provenientes do reino animal ou vegetal. Normalmente são utilizados colágeno, fibrina, quitina, queratina e celulose. Já os biomateriais sintéticos, como o próprio nome diz, são aqueles materiais sintetizados em laboratórios que podem ser (Figura 2) (Vieira, 2018; Ribeiro, 2007):

- a) Polímeros: servem para fabricação de dispositivos oftálmicos, enxertos de pele, suturas. Os biomateriais poliméricos mais utilizados são PMMA, PEMA, BBP, PLA, PGA e PU (Ribeiro, 2007).
- b) Metais: são utilizados em implantes ortopédicos para fabricação de placas e parafusos. Alguns dos metais utilizados são Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, W e das ligas Co-Cr, Co-Mo, Co-Ti, e Ti-W. Geralmente esses metais e ligas não suportam longos períodos em contato com o organismo, com o tempo acaba ocorrendo corrosão que leva a perda de suas propriedades. Em muitos casos o metal acaba sendo utilizado junto com um polímero ou

cerâmica para retardar a corrosão e otimizar suas propriedades (Ribeiro, 2007).

- c) Cerâmicas: por serem mais estáveis quimicamente que as outras classes de materiais, são biologicamente mais aceitáveis. São utilizadas na sustentação de órgãos bem como na substituição parcial de ossos. As principais cerâmicas utilizadas são alumina, zircônia, hidroxiapatita, trifosfato de cálcio e biovidro. Um grande problema do uso desses materiais é em relação à toxicidade, haja visto que com o desgaste do material, este acaba liberando partículas no organismo (Ribeiro, 2007).
- d) Compósitos: é a classe de materiais mais estudada devida à possibilidade de unir diferentes propriedades provenientes de diferentes materiais em um só. Fibra de vidro + resina epóxi, fibra de aramida + alumina, são alguns dos inúmeros materiais possíveis (Ribeiro, 2007).

Figura 2 - Classe dos biomateriais



Fonte: Adaptado de Vieira (2018)

4.1.2 Classificação quanto ao comportamento fisiológico

Os biomateriais podem ser classificados em:

- a) Biointoleráveis: são isolados dos tecidos por meio da formação de uma camada que envolve o tecido fibroso. Quanto menor a espessura da

camada do tecido fibroso, maior a tolerância dos tecidos ao material (Andrade, 2013);

- b) Bioinertes: não reagem quando em contato com o sistema fisiológico (Andrade, 2013; Vieira, 2018);
- c) Bioativos: promovem a ligação química entre o material e o tecido. Devido à semelhança com a parte mineral óssea, os tecidos se ligam a eles otimizando a osteocondução (Andrade, 2013; Vieira, 2018);
- d) Bioreabsorvíveis: após um tempo, os materiais acabam sendo absorvidos pelo próprio organismo sem a necessidade de uma intervenção cirúrgica para retirada (Andrade, 2013; Vieira, 2018).

4.1.3 Características de um biomaterial

Um biomaterial deve apresentar certas características necessárias para o sucesso do dispositivo em relação a sua função e o tempo. Como requisito devem apresentar (Ribeiro, 2007):

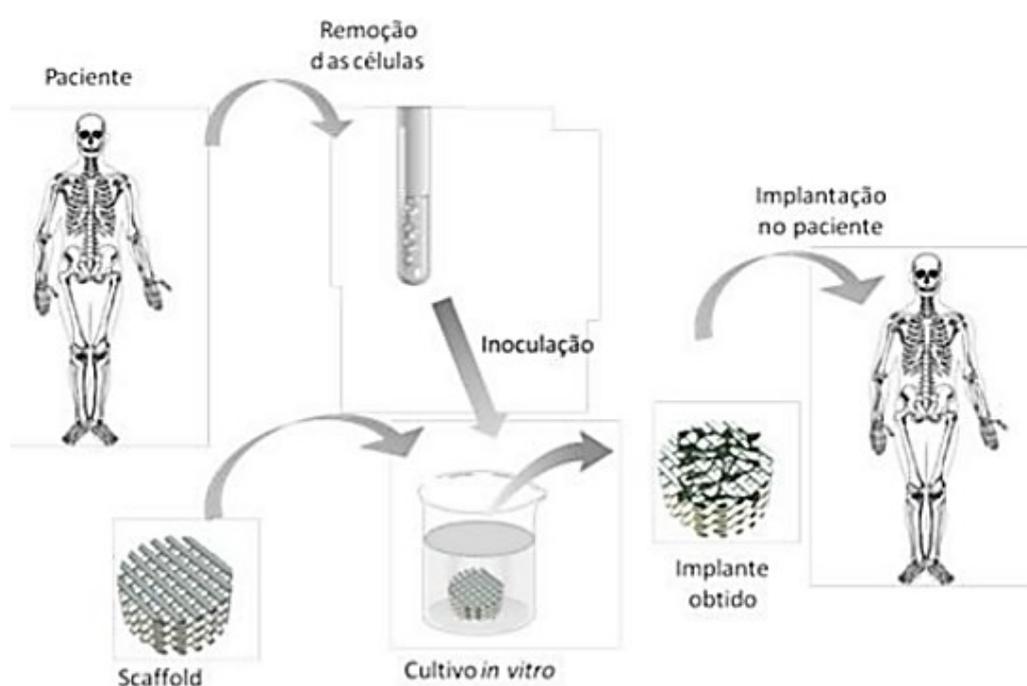
- a) Biocompatibilidade: os implantes quando instalados no organismo não podem sofrer interferência do meio fisiológico e, os órgãos e tecidos não podem sofrer danos devido a esse implante (Ribeiro, 2007);
- b) Biodegradabilidade: os implantes não devem gerar substâncias tóxicas e que sejam facilmente metabolizadas pelo organismo (Oliveira et al, 2010);
- c) Boa resistência a corrosão: os implantes devem permanecer em contato com o pH do organismo humano pelo maior tempo de vida sem sofrer nenhuma alteração em sua estrutura/composição química (Ribeiro, 2007);
- d) Resistência mecânica: esses implantes estão sujeitos a altas cargas que podem levar o implante a fratura, por isso propriedades como ductilidade, tenacidade, limite de resistência à tração, limite de resistência ao escoamento, limite de resistência à fadiga e módulo de elasticidade são de extrema importância (Ribeiro, 2007).

4.2 ENGENHARIA DE TECIDOS

É o ramo da ciência que estuda tecidos artificiais com o objetivo de minimizar o risco de rejeição e a deficiência nas propriedades dos materiais usados nos implantes e assim, obter um biomaterial extremamente parecido e aceitável pelo organismo. É muito utilizada para a produção de pele artificial, tecidos ósseos e cartilagens (Siqueira, 2018).

A regeneração de tecidos ósseos ocorre através da coleta de células do paciente, seguido do cultivo dessas células em um suporte, mais conhecido como *scaffold*, e por fim, o implante no paciente, como ilustra a Figura 3 (Siqueira, 2018).

Figura 3 - Técnica de produção de *scaffolds*



Fonte: Siqueira (2018)

4.3 SCAFFOLDS

Os *scaffolds* são estruturas que permitem a proliferação celular e se degradam gradualmente durante a regeneração dos tecidos (Siqueira, 2018).

Quando o assunto é regeneração óssea, os *scaffolds* (suportes) atuam como suporte para o crescimento do novo tecido ósseo e devem possuir algumas características essenciais como permitir a adesão na superfície, diferenciação e proliferação celular, ser biocompatível, tamanho de poros específicos e porosidade

elevada sendo essa o fator primordial porque além de facilitar a ligação química com o osso, os poros abertos e interconectados facilitam a osteocondução, adesão e crescimento celular. Os poros interconectados são utilizados pelos vasos sanguíneos como meios de transferência sanguínea para nutrição de um novo tecido (Vieira, 2018; Ibuki, 2014).

A ligação do novo material com o tecido depende do tamanho do poro que deve variar de acordo com a etapa do crescimento ósseo. A Tabela 1 relaciona a etapa do crescimento ósseo ao tamanho ideal do poro (Vieira, 2018).

Tabela 1 - Etapa do crescimento ósseo e o tamanho de poro correspondente.

| Étapas | Tamanho do poro necessário |
|-----------------------|----------------------------|
| Osteócitos | 100-500 nm |
| Osteoclastos | 10-20 μm |
| Vascularização | 5-125 μm |
| Crescimento de tecido | 100-350 μm |

Fonte: Vieira (2018).

4.4 BIOCERÂMICAS

As biocerâmicas compõem um campo da ciência que estuda a obtenção de biomateriais para serem empregados como implantes ou como regeneradores ósseos. As biocerâmicas vem sendo amplamente utilizadas como recobrimento de implantes metálicos e associadas aos materiais poliméricos (Kawachi et al, 2000).

O início da utilização das biocerâmicas se deu durante a década de 70, quando foram utilizadas para substituir aços, ligas de cobalto e PMMA que estavam apresentando muitos problemas (Kokubo et al, 2004).

A alumina densa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi a precursora no uso de biocerâmicas devido à sua característica bioinerte. É um material utilizado até hoje por apresentar outras características favoráveis como biocompatibilidade e resistência mecânica. Algumas aplicações da alumina são: próteses para substituição da cabeça do fêmur e próteses odontológicas (Kawachi et al, 2000).

Em relação à sua estrutura, os materiais cerâmicos podem ser classificados em sólidos cristalinos (cerâmicas), amorfos (vidros) e amorfos com partes cristalinas

(vitrocerâmicas) e ainda podem apresentar caráter inerte, bioativo ou reabsorvível (Ribeiro, 2007).

Como desvantagem, as biocerâmicas apresentam uma baixa resistência mecânica o que impossibilita seu uso em locais que necessitam de sustentação. Como solução, as cerâmicas são utilizadas como revestimentos de materiais metálicos que garantem a resistência mecânica do componente. Mesmo a porosidade diminuindo a resistência mecânica do material cerâmico, o devido tamanho e formato dos poros faz com que o tecido cresça entre eles, acarretando um aumento da resistência do material no organismo (Kawachi et al., 2000).

4.4.1. Fosfato de Cálcio

Por serem ausente de toxicidade, ausente de respostas negativas ao corpo estranho e facilidade em se ligar ao tecido hospedeiro, as cerâmicas de fosfato de cálcio vêm sendo cada vez mais pesquisadas e utilizadas como biocerâmicas. Essas características são elucidadas pela sua natureza química e por serem constituídas de íons de cálcio e fosfato que atuam no equilíbrio iônico entre o organismo e o material (Kawachi, 2000).

A hidroxiapatita, é a biocerâmica mais utilizada por apresentar razão Ca/P igual a 1,67 e apresentar grande similaridade química entre o tecido e o material implantando, o que garante a biocompatibilidade do sistema. (Ribeiro, 2007).

4.4.2 Apatitas

As apatitas são um grupo dos fosfatos de cálcio que possuem propriedades isomorfas, ou seja, possuem a estrutura cristalina similar, mas não a composição. (Ibuki, 2014).

A fórmula geral das apatitas é $A_{10}(BO_4)_6X_2$, em que A são cátions metálicos, BO_4 são ânions trivalentes, B são metalóides, X são halogenetos. Todas as apatitas apresentam estrutura hexagonal. (Ibuki, 2014).

Devido a sua estrutura, as apatitas permitem a substituição de seus átomos por cargas iônicas, porém, essa substituição interfere na cristalinidade, propriedades físico-químicas e biocompatibilidade do material. Quando a razão Ca/P é menor que 1,67 as apatitas são consideradas como deficientes em cálcio. Esse valor é

característico de apatita sintética. As apatitas biológicas possuem íons substituintes em sua estrutura e por essa razão, são não estequiométricas e estimulam a alteração da composição, morfologia e propriedades cristalinas. (Ibuki, 2014).

4.4.3 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HAP) é uma das formas mais estáveis do fosfato de cálcio em meio biológico. Além disso, é um mineral naturalmente encontrado nos ossos e dentes que compõe 55% da massa dos ossos, 95% do esmalte e 70% da dentina (Costa, 2009; Guastaldi, 2010).

A hidroxiapatita é conhecida pela sua osteocondução, ou seja, a capacidade de induzir a regeneração óssea que é possível devido a sua estrutura porosa ser muito parecida com a estrutura de um osso. Além disso, suas propriedades de biocompatibilidade e osteointegração fazem com que a hidroxiapatita seja amplamente utilizada como substituta de ossos humano em implantes e próteses. Como consequência dessas propriedades e do fato de sua superfície estabelecer ligações do tipo dipolo com o tecido no qual é inserida, é altamente capaz de absorver e/ou adsorver moléculas de água, proteínas e colágeno (Costa, 2009; Guastaldi, 2010).

As aplicações da hidroxiapatita variam de acordo com a morfologia utilizada, porosa, granular ou densa. Conforme ocorre a redução do tamanho da partícula usada sua propriedade mecânica e bioatividade podem ser otimizadas, principalmente se essas partículas estiverem em escala nanométrica. Esses fatores são essenciais para a escolha das aplicações que vão desde regeneração óssea, revestimento de implantes metálicos, carregamento de drogas no tratamento de tumores até a utilização para remoção de metais pesados de águas e solos contaminados (Costa, 2009).

A hidroxiapatita pode ser obtida em rochas ígneas e metamórficas, em corais, pela desproteinização do tecido ósseo de animais e pode ser sintetizada em laboratório (Munhoz, 2018; Ibuki, 2014).

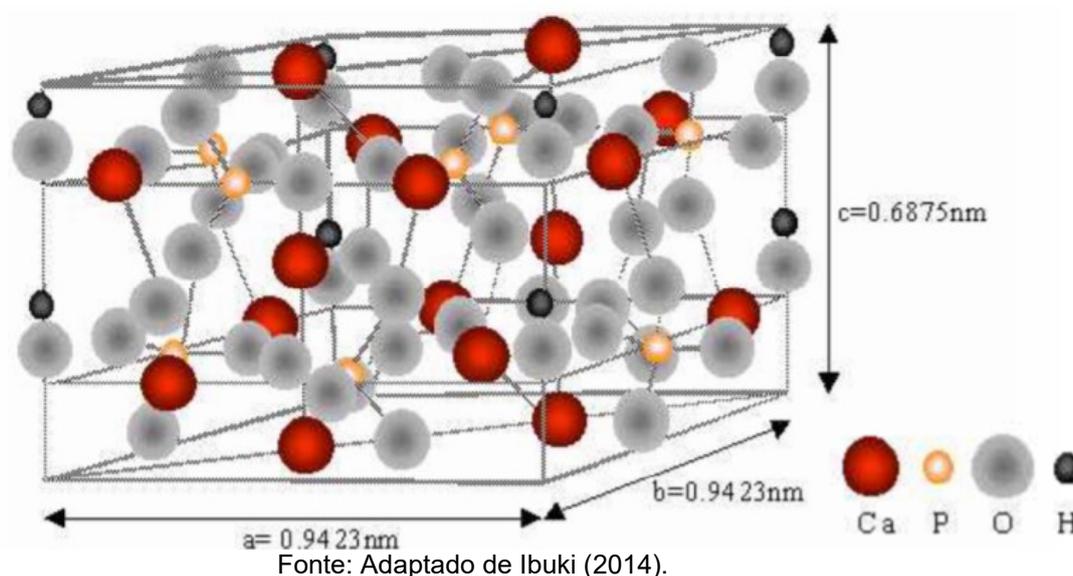
A hidroxiapatita possui a fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e célula unitária $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, com razão estequiométrica Ca/P = 1,67 (Ibuki, 2014).

Quando extraída da natureza, a hidroxiapatita é fracamente cristalina. Seus cristais são encontrados nas formas de agulhas, bastonetes ou placas com 30 a 50 Å de largura e até 600 Å de comprimento (Ibuki, 2014).

Em sua forma natural a hidroxiapatita apresenta estrutura monoclinica, porém, quando submetida a temperaturas acima de 250 °C ocorre o fenômeno de alotropia em que sua estrutura deixa de ser monoclinica e passa a ser hexagonal (Ibuki, 2014).

A Figura 4 exibe a estrutura hexagonal da hidroxiapatita.

Figura 4 - Estrutura hexagonal da hidroxiapatita



Sua estrutura é favorável a inúmeras substituições catiônicas e aniônicas, mudando seu ânion Ca^{2+} por K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , ou até mesmo íons de elementos de terras raras. Essa mudança de valência gera um desequilíbrio energético que é reequilibrado com a substituição do íon PO_4^{3-} por AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , VO_4^{3-} e os íons OH^- por íons CO_3^{2-} , F^- , Cl^- . Algumas características do material como cristalinidade, textura, estabilidade, solubilidade e degradação são alteradas quando ocorrem essas trocas iônicas o que resulta na alteração na eficiência bioativa do material (Andrade, 2013; Costa, 2009).

Contudo, alguns fatores negativos estão associados a HAP como o fato de sua bioatividade (IB) ser considerada moderada por apresentar um $\text{IB} = 3,1$ que faz com que a HAP demore de 4 a 5 anos para ser absorvida pelo organismo. Além disso, a incapacidade de absorver cargas mecânicas faz com que a tenacidade à fratura seja menor quando comparada ao do tecido ósseo (Munhoz, 2018). Os valores

correspondentes às propriedades mecânicas da HAP sinterizada com tecidos calcificados são representados na Tabela 2 (Nakazawa, 1989).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas da HAP sinterizada com tecidos calcificados de vertebrados.

| Propriedades | Esmalte (HAP: 92-97%) | Osso (HAP: 60-70%) | HAP Sinterizada | |
|--|--------------------------|-----------------------|-----------------|--------|
| | | | Densa | Porosa |
| Densidade (g/cm ³) | 2,9-3,0 | 1,5-2,2 | 3,156 | - |
| Densidade relativa (%) | - | - | 95-99,8 | 50-70 |
| Resistência à compressão (MPa) | 250-400 | 140-300 | 270-900 | 30-100 |
| Resistência à flexão (MPa) | - | 100-200 | 80-250 | - |
| Resistência à tração (MPa) | - | 20-114 | 90-120 | 40 |
| Resistência diametral (MPa) | - | - | 35-95 | - |
| Módulo de Young (GPa) | 40-84 | 10-22 | 35-120 | - |
| 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: Adaptado de Nakazawa (1989).

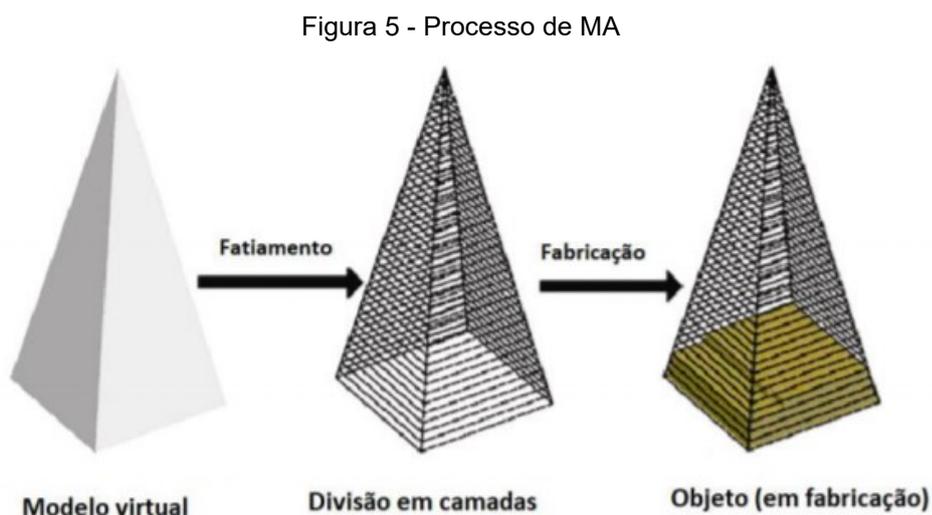
Observa-se que propriedades como resistência à flexão e tenacidade à fratura são inferiores aos materiais naturais, isso caracteriza uma disfunção de implante, uma vez que estes devem ter propriedades semelhantes ou superiores. Uma possível solução para este problema é a utilização de HAP associada a outros materiais como polímeros, por exemplo. Com a formação de um compósito, ocorre reforços estruturais, o material se torna biodegradável e melhora suas propriedades mecânicas (Ribeiro, 2007; Munhoz, 2018).

A síntese de HAP pode ocorrer por via seca ou via úmida. Os métodos por via seca são reações no estado sólido que requerem uma alta temperatura ou pressão, porém, a hidroxiapatita obtida por esse método é de um tamanho grande e formato irregular. Para a obtenção de uma HAP mais homogênea em que é possível controlar a morfologia e o tamanho médio das partículas é utilizada a rota por via úmida. Alguns métodos úmidos são: precipitação, hidrólise, sol-gel, hidrotermal, eletrofição, *electrospray* micro-ondas, emulsão e vapor químico (Vieira, 2018; Ibuki, 2014).

O controle da relação estequiométrica Ca/P = 1,67 é mais fácil de ser obtido por meio dos métodos úmidos, pois, se essa relação não for mantida é provável que ocorra a precipitação de outras fases como o trifosfato de cálcio (TCP) (Vieira, 2018).

4.5 MANUFATURA ADITIVA (MA)

Manufatura aditiva é o termo técnico utilizado para se referir aos processos de prototipagem rápidas, popularmente conhecidos como Impressão 3D. É um processo de fabricação que consiste no depósito de finas camadas, umas sobre as outras, para a criação de um produto físico, conforme a Figura 5 (Coelho et al., 2018; Gibson et al., 2015).



Fonte: Quan *et al* (2015)

Essa tecnologia tem como princípio básico construir um protótipo a partir de um modelo de desenho tridimensional assistido por computador (do inglês, CAD) e, que possa ser fabricado sem a necessidade de planejar o processo. Outros métodos de fabricação exigem uma análise da geometria da peça muito bem detalhada para definir quais ferramentas e processos devem ser utilizados. Já a MA necessita de detalhes dimensionais básicos, conhecimento sobre a técnica a ser desenvolvida e sobre os materiais que serão utilizados para a construção da peça. Embora existam diferentes processos de MA, de uma forma genérica, o processo segue os seguintes passos, como demonstra a Figura 6 (Gibson et al., 2015):

Figura 6 - Processo genérico de MA



Fonte: Adaptado de Gibson (2015)

1. Modelagem CAD (*Computer Aided Design*): é o primeiro passo da MA. Consiste em projetar e visualizar o objeto que será feito a partir de um software;
2. Conversão para o formato STL: é o formato de arquivo das máquinas de MA que converte o CAD em STL;
3. Transferência para a máquina de MA e manipulação do arquivo STL: o arquivo STL passa pelas alterações necessárias e então é enviado a máquina de manufatura aditiva;
4. Configuração da máquina de MA: a máquina é configurada de acordo com os parâmetros pré-estabelecidos como material, espessura da camada, dimensões geométricas, fonte de energia e demais variáveis;
5. Formação do objeto (impressão): ocorre a impressão, em que o material é construído camada a camada;
6. Remoção dos componentes: após finalizar o processo de impressão, a peça deve ser retirada com cuidado afim de evitar defeitos no objeto e no equipamento;
7. Pós Processo: Limpeza, acabamento, entre outros é realizada na peça
8. Aplicação: O objeto é aplicado na proposição inicial.

Segundo Veit (2018), a MA pode ser dividida em quatro fases: a primeira, no final da década de 1980, com a prototipagem em que eram desenvolvidos protótipos simples devido ao elevado custo do equipamento e materiais. A segunda fase, na década de 1990 e 2000, foi marcada pela crescente aplicação na área médica. A terceira fase teve como objetivo a expansão de materiais e equipamentos utilizados e, por fim a constante busca para tornar a MA mais presente no cotidiano das pessoas.

Em 1981, Hideo Kodama no Instituto de Pesquisa Industrial de Nagoya-Japão, iniciou o conceito de MA. Hideo desenvolveu um modelo que a partir de luz ultravioleta (UV), polímeros fotossensíveis eram endurecidos e se transformavam em objetos tridimensionais, contudo a tecnologia não chegou a ser comercializada. Ainda na década de 1980, Charles Hull desenvolveu a técnica que viria a ser conhecida como Estereolitografia, em que foi possível a criação de modelos a partir da reação de cura de uma resina líquida por meio de raios UV ou laser. Em 1986, Hull, é então cofundador da 3D Systems, empresa pioneira no ramo de impressão 3D que, em 1987, lançou o primeiro equipamento de MA no mundo, a SLA-1, mostrada na Figura 7 (Schotte, 2019).

Figura 7 - SLA-1, primeiro equipamento a ser comercializado em 1987.



Fonte: 3D Systems

A técnica de Sinterização Seletiva a Laser (SLS) foi inventada na década de 80 por Carl Deckard, porém, foi apenas comercializada em 1992 pela DTM. Em 2001, a 3D Systems comprou a DTM e passou a ter posse das duas grandes tecnologias da

época, SLA e SLS. A Figura 8 ilustra a primeira SLS, DTM SinterStation 2500 (Goldberg, 2018).

Figura 8 - DTM SinterStation 2500



Fonte: 3D Sourced (2020)

Em relação ao processamento, existem diferentes técnicas de MA à disposição no mercado e, todas elas seguem uma metodologia muito similar de deposição do material camada por camada. A principal distinção entre eles é o estado inicial da matéria-prima, podendo ser líquido, sólido ou pó, como mostra o Quadro 1 (Argôlo, 2019).

Quadro 1 - Processos de MA classificados de acordo com o estado inicial da matéria-prima.

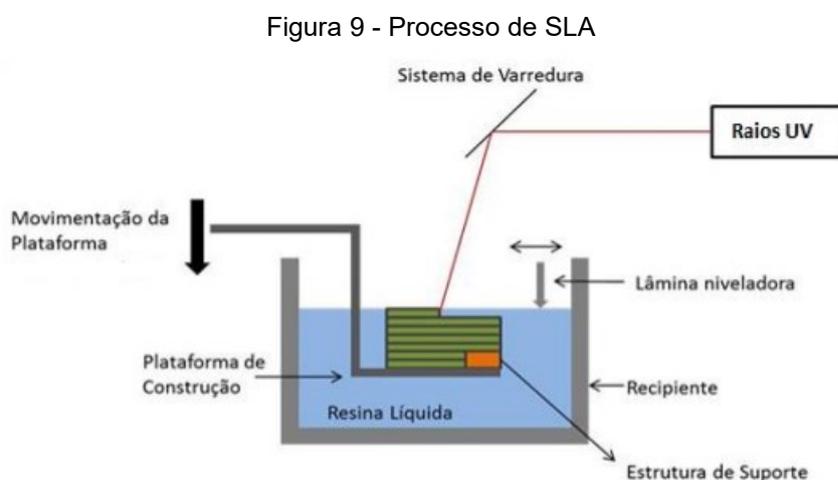
| | |
|---------|--|
| Líquido | Estereolitografia Impressão por Jato de Tinta Prototipagem por Congelamento Rápido Modelagem Multi-jato |
| Pó | Sinterização Seletiva a Laser Sinterização Direta de Metais por Laser Impressão Tridimensional Fusão por Feixe de Elétrons Modelagem por Laser de Engenharia |
| Pasta | Modelação por Extrusão de Plástico Fabricação de Extrusão por Congelamento Robocasting |
| Sólido | Manufatura de objeto de lâminas |

Fonte: Adaptado de Argôlo (2019) e Rodrigues et al. (2017)

4.5.1 Estereolitografia (SLA)

A estereolitografia é um dos processos de MA mais utilizados, permitindo a fabricação de objetos 3D complexos, camada por camada, utilizando resina líquida fotopolimerizável como matéria-prima, através de uma fonte de luz ultravioleta (UV) com comprimento de onda de 325 nm. Através de uma reação de fotopolimerização, a resina é solidificada devido à ativação das cadeias de carbono presentes na mesma que quando expostas à luz UV criam fortes ligações entre si, tornando o processo irreversível (Coelho et al., 2018; Ferrage et al., 2017; Varotsis, 2021).

Nesse processo, primeiramente, desenha-se o modelo do objeto com o auxílio de um software que posteriormente é convertido para o formato STL. Em seguida, um conjunto de espelhos, chamados de galvos, projetam o laser de maneira pontual na resina em pontos específicos e coordenadas pré-estabelecidas. A resina permanece dentro de um reservatório que se localiza em uma plataforma que se move verticalmente. Uma reação desencadeia a formação das cadeias poliméricas entre as moléculas do monômero dispersas na resina quando o computador envia a informação para a plataforma efetuar a formação da primeira camada do modelo virtual a ser polimerizada e assim, ocorre a solidificação. Em seguida a plataforma desce, inserindo a primeira camada solidificada na resina possibilitando que uma nova camada seja polimerizada em cima da anterior até finalizar o produto. Por fim, coloca-se o produto em um forno de radiação UV para completar a cura (Argôlo, 2019). A Figura 9 exemplifica o processo de SLA.



Fonte: Argôlo (2019)

Para obter boas propriedades mecânicas, grande precisão e acurácia é preciso controlar a profundidade de cura. Profundidade de cura é o ponto em que se alcança o estado gel da amostra, esse ponto depende da energia na qual a resina é exposta durante a radiação UV. A intensidade da fonte da luz e o tempo de exposição são dois parâmetros que permitem o controle de energia (Ferrage et al., 2017).

O material utilizado deve estar no estado líquido e deve se solidificar rapidamente quando submetido a irradiação no comprimento de onda correto. Tem se desenvolvido vários tipos de suspensões que, geralmente, contém monômeros de baixo peso molecular que criam estruturas reticuladas na polimerização (Ferrage et al., 2017). A SLA permite a utilização de uma variedade de polímeros fotossensíveis, com ênfase nas resinas epóxi-acrilato. O acrilato aumenta a velocidade da reação de cura e reduz o efeito da umidade na polimerização do epóxi o que permite uma resistência superior ao produto (Argôlo, 2019).

A SLA apresenta algumas limitações em que, somente é possível o uso de resinas fotocuráveis que apresentem transparência óptica e que permitem a penetração de luz para assegurar a aderência entre as camadas. Outro fator é em relação à contração dimensional que acontece durante a construção da peça e/ou na fase de pós cura quando a radiação UV polimeriza a resina. Com a transformação dos monômeros em polímeros, os números de ligações covalentes aumentam e, por essa ligação ser mais forte que a ligação de Van der Waals, ocorre a contração da área, portanto, a contração está correlacionada ao grau de polimerização da resina e, conseqüentemente, aos fatores que o influenciam como a estrutura do monômero, a temperatura de cura e a intensidade da radiação (Argôlo, 2019).

Para a fabricação de peças cerâmicas, geralmente mistura-se um pó cerâmico fino com uma solução contendo monômero e dispersante, utilizado para gerar uma suspensão estável. Suspensões a base de acrilamida combinam boa viscosidade com profundidade de cura adequada. A viscosidade de uma suspensão depende de vários fatores entre eles, a quantidade de volume do pó, o diâmetro da partícula e a quantidade de dispersante (Ferrage et al., 2017).

O processo de SLA possibilita a confecção de uma peça constituída por uma matriz polimérica e pós cerâmicos. Para a obtenção da parte cerâmica, é necessário um tratamento térmico em que a fase orgânica é removida. Posteriormente, para obter propriedades mecânicas aceitáveis, um segundo tratamento térmico em uma

temperatura ainda mais alta é realizado para que ocorra a sinterização da peça, reduza a porosidade e aumente a densidade da peça (Ferrage et al., 2017).

4.5.2 Sinterização seletiva a laser (SLS)

Sinterização seletiva a laser é uma tecnologia de manufatura aditiva multiúso que permite a fabricação de peças com boa resolução e ótimas propriedades mecânicas. É uma técnica versátil, pois, possibilita uma geometria ilimitada além de permitir que diferentes tipos de materiais possam ser utilizados (Stoia, 2019).

Considerado um processo de fusão em leito de pó, é capaz de produzir peças sólidas usando uma fonte de energia a laser, como dióxido de carbono, ou feixe de elétrons para fundir o pó. Os materiais com baixa condutividade térmica são mais utilizados por serem mais estáveis durante a sinterização.

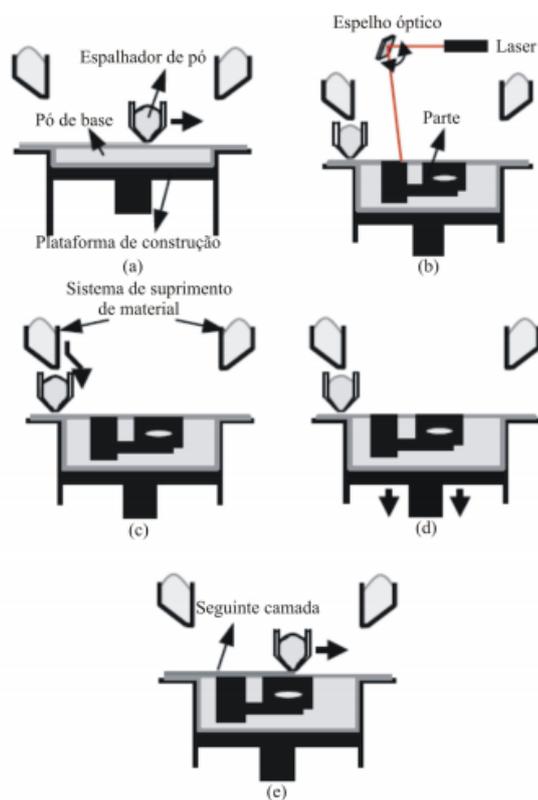
Essa técnica consiste na utilização da energia de um feixe de laser para proporcionar a sinterização do pó. Esse processo depende de alguns parâmetros para que aconteça a fusão das partículas do pó como: velocidade de varredura, diâmetro do feixe e potência do laser. Para a construção da peça, uma camada de pó é depositada sobre uma plataforma que se desloca verticalmente, formando o chamado leito de pó. Em seguida, um feixe de laser age sobre a camada de pó provendo energia suficiente para que a sinterização ocorra de acordo com a geometria da camada que está sendo construída. Seguidamente, o espalhador é completado com pó e a plataforma abaixa uma altura correspondente à espessura da camada e adiciona uma nova camada de pó. Esse processo é repetido até que toda a peça seja produzida. No final da fabricação, o pó que não foi sinterizado e ficou em excesso é removido com o auxílio de uma escova para que possa ser utilizado em fabricações posteriores e então, a peça passa por um período de resfriamento para que todas as suas camadas atinjam uma temperatura uniforme e suficientemente baixa para manuseio e permanecer em temperatura ambiente. Se essa etapa não for realizada de maneira correta, a peça pode deformar devido a contrações térmicas (Ferrage et al., 2017; Leva, 2012; Gibson et al., 2015).

Na câmara onde ocorre a fusão, o pó deve ser mantido a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão para que a potência necessária pela fonte térmica seja

menor, a fim de evitar o empenamento da peça e a expansão/contração térmica não uniforme durante o processo (Gibson et al., 2015).

O passo a passo descrito nesse processo se encontra ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Processo de SLS



Fonte: Leva (2012)

Essa técnica permite a fabricação de várias peças simultaneamente com propriedades relevantes e, não necessita de muitos reparos no acabamento (Leva, 2012).

5 METODOLOGIA

Revisão bibliográfica representa a abordagem e discussão de estipulado tema ou área específica fundamentando-se em referências confiáveis como livros, artigos e periódicos. No entanto, uma revisão bibliográfica é capaz de propiciar uma nova abordagem/visão sobre um determinado tema e originar uma conclusão inovadora (Marconi; Lakatos, 2007).

Nessa pesquisa, optou-se como metodologia, a revisão bibliográfica sobre as técnicas de manufatura aditiva, estereolitografia e sinterização seletiva a laser, utilizando a hidroxiapatita para a elaboração de *scaffolds*.

Essa revisão foi efetuada baseando-se em livros das áreas, plataformas de acesso como *Science Direct*, *Web of Science* que possuem artigos recentes relacionados ao tema e, conseqüentemente, seu impacto para a sociedade, além de, pesquisas em sites de empresas e patentes.

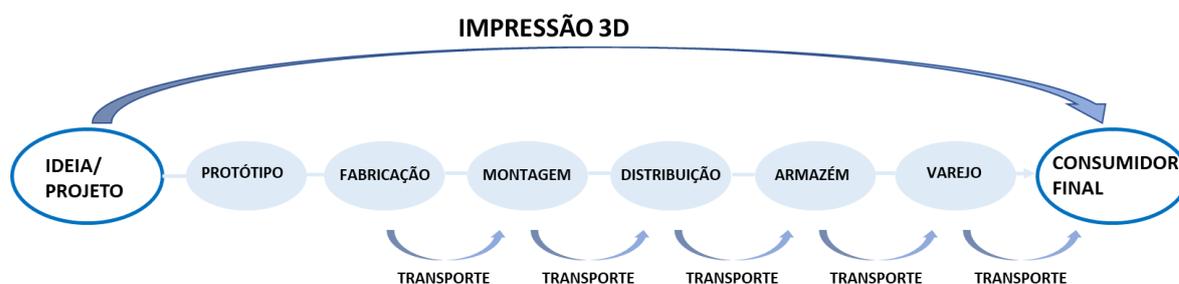
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA MA

A Manufatura Aditiva é uma tecnologia que está evoluindo rapidamente e apresenta muitas vantagens e certas limitações, no geral, como:

- Liberdade geométrica: permite a confecção de peças com geometrias complexas as quais seriam um grande desafio para serem obtidas por métodos convencionais de manufatura devido aos custos e operações do processo;
- Facilidade de personalização: é possível realizar modificações no projeto direto no computador, sem muitas dificuldades e sem atraso no processo. Com isso é possível obter vantagem competitiva ao oferecer produtos personalizados e em grandes volumes;
- Redução de etapas do processo: ocorre devido a eliminação de algumas etapas do processo (Figura 11) e com isso ocorre a descentralização da fabricação impactando positivamente no meio ambiente e reduzindo custos associados à logística. A descentralização faz com que a proximidade entre fornecedores, produtores e clientes aumente e isso contribui para a redução do desperdício em estoques, tanto com peças de reposição quanto com peças obsoletas ou não vendidas, aumentando a eficiência de material e reduzindo custos;

Figura 11 - Redução de etapas do processo com a utilização de manufatura aditiva



Fonte: Adaptado de Cavalcante (2021)

- Eficiência de material: métodos convencionais demandam de vários processos até chegar ao produto final gastando grandes quantidades de energia e desperdiçando muito material nas operações de desbaste e formação de cavaco. Como na manufatura aditiva os fabricantes podem produzir sob demanda, não há necessidade de muitas ferramentas e de material. Além disso, pelo próprio conceito de adição tem-se mais eficiência em relação ao uso de material por não precisar remover os excessos;
- Custo: devido à alta tecnologia, o maior custo na MA é com as máquinas de impressão 3D. Os materiais são utilizados em formas reduzidas (pó e filamento) e, dependendo do material, o custo para obtê-los é mais alto. Um ponto limitante é que o processo de MA nem sempre é preciso e, em muitos casos, é necessário a realização de um pós-processamento para melhorar o acabamento superficial. Em contrapartida, a MA é capaz de reduzir custos com moldes, ferramentas de corte, lubrificação, suportes e não possui custos adicionais para fabricação de moldes complexos;
- Qualidade das peças produzidas: de acordo com Pérez *et al* (2020), a qualidade da superfície depende de vários fatores, dentre eles: a orientação da peça, espessura da camada e orientação da deposição do material. É comum apresentarem imperfeições superficiais sendo necessário um tratamento superficial, a escolha de qual tratamento utilizar depende da tecnologia de MA utilizada, material e principalmente da aplicação daquele produto.
- Velocidade de operação: há duas vertentes que devem ser consideradas. A alta velocidade de uma usinagem CNC pode remover uma quantidade de material muito mais rápido do que uma máquina de MA poderia adicionar considerando a mesma quantidade. Contudo, na MA um objeto pode ser produzido em uma única etapa, diferente do CNC em que são necessárias várias etapas para a fabricação. Do outro lado, um grande desafio para a MA é manter o equilíbrio entre a produção de peças com grandes dimensões e a velocidade de operação.

Quando comparadas apenas as duas técnicas entre si, as vantagens e desvantagens podem ser vistas no Quadro 2.

Quadro 2 - Vantagens e Desvantagens dos métodos SLA e SLS

| Método | Custo | Vantagens | Desvantagens |
|--------|-------|---|--|
| SLA | Médio | Alta precisão | Propriedades mecânicas inferiores |
| | | Alta velocidade de fabricação | Pós-tratamento |
| | | Excelente qualidade | Se a resina não for curada totalmente, pode apresentar toxicidade ao organismo |
| | | Excelente capacidade de fabricar estruturas complexas | Apenas resinas fotopoliméricas |
| SLS | Alto | Propriedades mecânicas superiores | Altas temperaturas |
| | | Alta velocidade de impressão | |

Fonte: Adaptado de Qu (2020)

6.2 SCAFFOLD DE HIDROXIAPATITA

O tamanho e o formato do pó de HAP são parâmetros importantes a serem controlados durante sua sintetização pois determinam as respostas inflamatórias depois de implantado o biomaterial. A HAP nanométrica, 20-100 nm, é mais utilizada por apresentar maior dureza e maior área superficial e, conseqüentemente, maior resistência porque os átomos presentes na camada mais superficial possuem ligações insaturadas fazendo com que a HAP demonstre uma alta reatividade. Assim, acredita-se que uma maior área superficial contribua para uma maior adsorção de proteínas melhorando a adesão celular e a interação com a matriz óssea, conseqüentemente, aumentando o grau de biocompatibilidade. Partículas esféricas são comumente utilizadas pois devido ao formato arredondado, apresentam maior densidade de empacotamento e são mais biocompatíveis porque apresentam respostas biológicas melhores quando em contato com células osteoblásticas.

Segundo (Karageorgiou, 2005) a taxa de degradação do material a ser utilizado deve ser muito bem observada pois materiais que possuem uma alta taxa de degradação, ou seja, aqueles que se degradam mais facilmente, devem ter uma quantidade de poros mais alta, uma vez que a degradação rápida do biomaterial irá

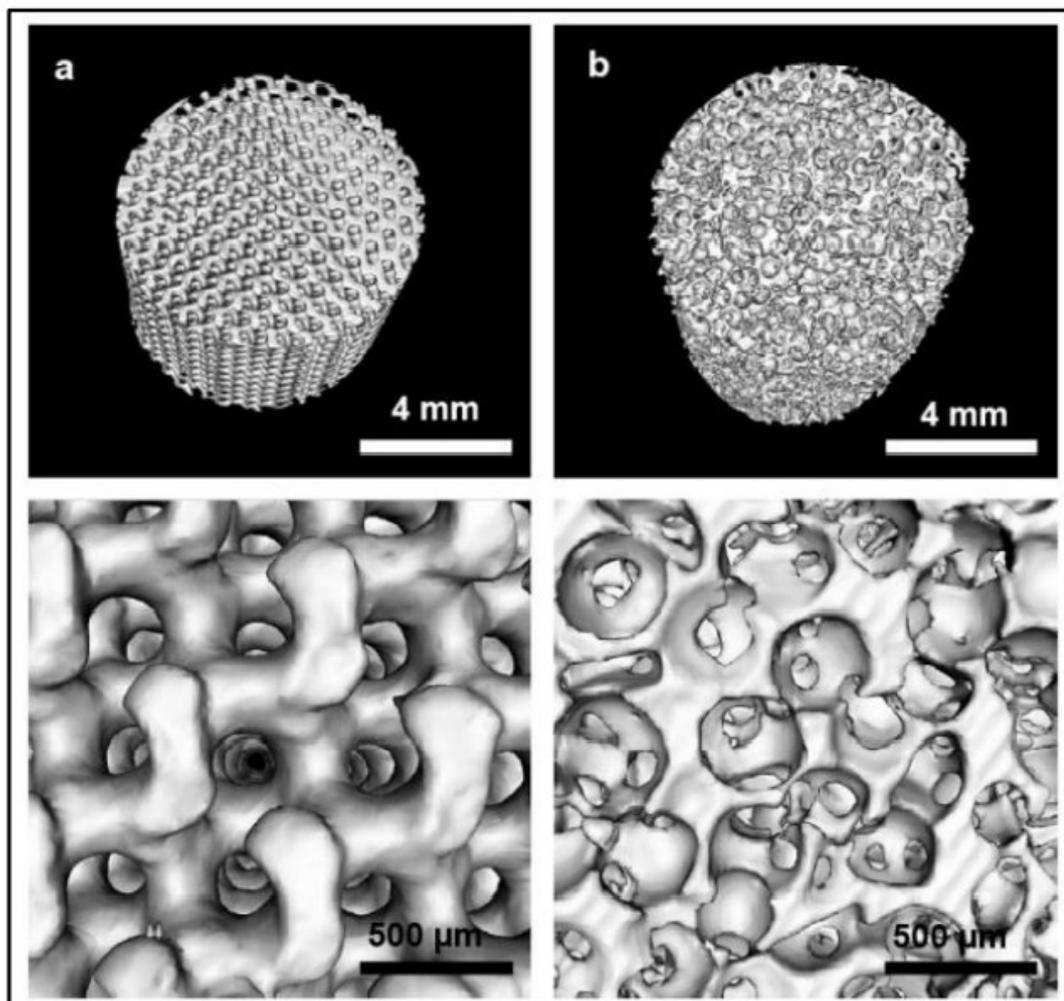
comprometer a estrutura mecânica antes que a regeneração óssea possa se formar, o que não é o caso da HAP que por apresentar uma baixa taxa de degradação pode conter maior porosidade e assim, uma maior área de superfície interage com o tecido hospedeiro. Essa maior integração pode interferir acelerando a degradação uma vez que ocorre maior oxidação e/ou hidrólise no local. Para não comprometer as propriedades, um estudo sobre a quantidade de poros ideal é imprescindível.

Atualmente essa relação é possível ser obtida através de modelos computacionais. Além disso, a HAP possui um ótimo custo-benefício e é de fácil obtenção sendo possível realizar sua síntese em laboratórios.

Como citado anteriormente, uma das principais vantagens da MA é produzir peças com geometrias complexas, o que favorece a produção de *scaffold*, uma vez que permite sua preparação com alto nível de confiabilidade e padrões estéticos.

As técnicas avançadas de biofabricação permitem projetar e controlar com precisão a arquitetura dos *scaffolds* que são de extrema importância para o processo de regeneração celular pois contribuem para a difusão de nutrientes e organização espacial do crescimento celular. Um *scaffold* com alta porosidade otimiza a difusão de nutrientes e facilita a migração celular e vascularização do local. Além disso, a porosidade melhora a ligação entre o implante e as células do tecido ósseo, proporcionando maior estabilidade mecânica. Com isso, alguns aspectos são importantes de serem observados como o tamanho e interconectividade dos poros, resistência mecânica, biocompatibilidade e osteocondutividade. A Figura 12 ilustra uma interessante comparação entre *scaffolds* produzido por SLA com interconexões maiores (100 μm) e métodos convencionais com pequenas interconexões (50 μm).

Figura 12 - (a) Scaffold produzido por SLA, (b) Scaffold produzido por lixiviação.



Fonte: Lasgorceix (2014)

O *scaffold* com menor interconexão tem seus poros bloqueados impedindo a passagem de oxigênio e o fornecimento de nutrientes para as células. Do outro lado, maiores interconexões têm seus poros abertos permitindo esses transportes e contribuindo com a proliferação celular.

Outro parâmetro observado é que as peças produzidas por SLA apresentam certa rugosidade superficial que pode ser explicada devido ao processo de *debinding*, o qual peças produzidas por essa técnica são submetidas. Após obtenção do objeto o mesmo é levado ao forno para que a parte orgânica seja retirada e reste apenas a HAP pura. Se o processo não for termicamente controlado, os gases formados no interior da peça tendem a sair primeiro, formando uma rugosidade na superfície. Devido essa eliminação da parte orgânica, a perda de peso acontece principalmente durante o processo de *debinding* e o encolhimento do volume pode ocorrer durante os processos de remoção da parte orgânica e sinterização.

A resistência mecânica em produtos obtidos por SLS é superior a encontrada em produtos obtidos por SLA. Na SLS o laser sinteriza o material conforme a peça é formada, ou seja, a sinterização ocorre durante a construção da camada a camada em que a fonte de energia funde o pó. Antes da impressão, é necessário que o material passe por um processo de pré-aquecimento para que atinja a temperatura ligeiramente abaixo do ponto de fusão e assim diminua a necessidade de energia da fonte de energia e facilite a fusão do pó. O aquecimento inicial também beneficia a diminuição do gradiente de temperatura e minimiza a distorção térmica no produto.

6.3 MERCADO NA ATUALIDADE

A bioimpressão 3D é uma tecnologia que veio para ficar e alçar voos cada vez mais altos. Apesar de ser uma técnica conhecida desde meados da década de 80, somente nos últimos 10 anos que o mercado ganhou maior visibilidade com a introdução de algumas startups.

Se tratando de impressão 3D de *scaffolds* cerâmicos o mercado é muito restrito. Foi feita uma pesquisa na internet e hoje, no mundo, existem pouquíssimas empresas que comercializam esse tipo de produto. A maioria dos produtos encontrados são de centros de pesquisas que solicitaram patente de suas descobertas, por esse motivo as informações são muito vagas e de difícil acesso.

Os principais pedidos de patentes se encontram nos Estados Unidos seguido pelo Canadá. Foi encontrada apenas uma empresa no mundo, a Nanoe, empresa francesa que comercializa o Zetamix que são *scaffolds* cerâmicos produzidos por SLS. No Brasil, atualmente existem 10 startups atuantes no mercado de bioimpressão porém, apenas duas comercializam *scaffolds* poliméricos são elas, 3DBS e Revolugenix.

Uma possível explicação para a escassez de empresas nesse ramo é porque a impressão 3D em materiais cerâmicos é algo relativamente novo e se tem pouco conhecimento sobre essa área. Contudo, novos estudos vêm sendo desenvolvidos e têm se mostrado uma área de grande potencial a ser explorada. Outra possível explicação é devido ao custo dos equipamentos de impressão 3D e da matéria prima utilizada, uma impressora SLA da empresa americana, Formlabs, possui capacidade

de imprimir apenas um objeto por vez e, custa na faixa de \$3.499 dólares, aproximadamente R\$18.000 reais (cotação do dólar dia 04/08/21, R\$ 5,17), e o preço do fotopolímero pode chegar a R\$ 800/Kg. Já a SLS da empresa suíça, Sintratec, possui capacidade para imprimir mais de uma peça por vez e seu preço é de €4.490, aproximadamente R\$ 27.500 reais (cotação do euro dia 04/08/21, R\$ 6,12). A empresa francesa Nanoe, detentora da patente do Zetamix, *scaffold* cerâmico, vende em seu site um kit de impressão 3D composto pela impressora, kit *debinding*, forno e treinamento por €9.999, aproximadamente R\$ 61.200 reais.

Pelo fato dos *scaffolds* serem um produto personalizado, ou seja, eles são produzidos de acordo com as necessidades de cada cliente/paciente, a sua produção em larga escala é inviável e o custo por peça ainda é elevado.

7 CONCLUSÕES

A hidroxiapatita, devido a sua composição química ser muito similar a composição química encontrada no interior dos ossos, é um dos materiais mais utilizados para aplicações que envolvem regeneração óssea. A forma e o tamanho das partículas de hidroxiapatita são importantes pois determinam as respostas inflamatórias depois de implantado o biomaterial. Além disso, possui um ótimo custo-benefício e é de fácil obtenção sendo possível realizar sua síntese em laboratórios.

A manufatura aditiva, uma ideia que começou de maneira despreziosa com a produção de protótipos, já é uma realidade para a indústria, principalmente para a indústria médica e odontológica, que através da alta tecnologia empregada é capaz de produzir objetos rapidamente com excelentes propriedades mecânicas e biológicas. Além de otimizar a produção com a redução de etapas e desperdícios de materiais contribuindo para uma cadeia produtiva mais sustentável.

Ambas as técnicas discutidas, SLA e SLS, são recomendadas para a produção de *scaffolds*, uma vez que possuem muita similaridade entre si. O desempenho do *scaffold* depende do material a ser utilizado, a HAP é o material mais amplamente utilizado devido a sua biocompatibilidade com a fase mineral óssea. O formato esférico das partículas também é priorizado devido ao maior empacotamento das partículas e, os poros interconectados são desejáveis pois auxiliam no crescimento das células. O método a ser utilizado depende do estado da matéria prima (sólido ou líquido, que no caso das cerâmicas, o pó deve estar disperso em um polímero no estado líquido) e, do orçamento estipulado para o projeto, já que a SLS apresenta um custo relativamente superior a SLA. A SLS permite ainda a produção de mais de um biomaterial por vez, o que é vantajoso nos casos em que o paciente precisa receber mais do que apenas um implante, enquanto a SLA permite apenas a produção de um objeto por vez. Por serem técnicas totalmente personalizadas para atenderem as necessidades de cada paciente, sua produção em larga escala é inviável.

8 REFERÊNCIAS

3D SYSTEMS. **Nossa História**, 2021. Disponível em: <https://br.3dsystems.com/ourstory>. Acesso em: 07 jul. 2021.

ANDRADE, F, A, C. **Desenvolvimento de hidroxiapatita contendo nanopartículas de prata com propriedades antibacterianas**. 2013. 119f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

ARGÔLO, I. F.T. **Caracterização térmica e mecânica de materiais impressos pelo processo de estereolitografia**. 2019. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia em Saúde) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2019.

CAVALCANTE, V. A. **Manufatura aditiva e suas aplicações na indústria: uma revisão de literatura**. 2021. 94f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2021.

COELHO, A. W. F; ARAUJO, A.C; THIRÉ, R.M.S.M. Manufatura aditiva por estereolitografia: análise da geometria da peça e da influência da posição e orientação de fabricação. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, 2018.

COSTA, A. C. F. M. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. 2009, v.4, pp 29-38.

FERRAGE, L. *et al.* A review of the additive manufacturing (3DP) of bioceramics: alumina, zirconia (PSZ) and hydroxyapatite. **Journal Of The Australian Ceramic Society**, Sydney, v. 53, n. 1, pp. 11-20, 13 dez. 2017.

FORMLABS SLA. Disponível em: <https://formlabs.com/store/3d-printers/form-2/>. Acesso em 04 de agosto de 2021.

GIBSON, I; ROSEN, D.W; STUCKER, B. **Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing**, 2. ed, Nova Iorque: Springer, 2015.

GUASTALDI, A. C; APARECIDA, A. H. **Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos**. *Química Nova*. 2010, v.33, n.6, pp. 1352-1358.

GOLDBERG, Diana. **History of 3D Printing: It's Older Than You Are (That Is, If You're Under 30)**. Redshift by Autodesk, 2018. Disponível em: <https://redshift.autodesk.com/history-of-3d-printing/>. Acesso em: 08 jul. 2021.

IBUKI, F.K. **Síntese e caracterização de nanopartículas de hidroxiapatita funcionalizadas e análise da interação destas com o tecido dentário**. 2014. 200f. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

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

KAWACHI, E Y. *et al.* Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, Campinas, v. 23, n. 4, pp. 518-522, 2000.

KOKUBO, T. *et al.* Bioactive metals: preparation and properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.15, n.2, pp.99-107, 2004.

LASGORCEIX, Marie. **Mise en forme par microstéréolithographie et frittage de céramiques macro-micro-poreuses en hydroxyapatite silicatée et évaluation biologique**. 2014. 263f. Tese (Doutorado) - Université de Limoges, França, 2014.

LEVA, E. S. **Estudo da microestrutura e propriedades mecânicas de estruturas porosas de Ti-6Al-4V produzidas por sinterização seletiva a laser**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Técnicas de pesquisa: planejamento e execução de pesquisas, amostragens e técnicas de pesquisas, elaboração, análise e interpretação de dados**. 6ª Edição. ed. São Paulo: Atlas, 2007.

MUNHOZ, M. A. S. **Capacidade osteorregenerativa da elastina, hidroxiapatita e proteína morfogenética óssea no tratamento de defeitos femorais em ratos**. 2018. 128f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

NAKAZAWA, T. Inorganic Phosphate materials. Tokyo: **Elsevier**, 1989; v.2, pp.15-17.

OLIVEIRA, L.S.A.F. *et al.* Biomateriais com aplicação na regeneração óssea – método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**. 2010, v.9, pp 37-44.

PÉREZ, M.; CAROU, D.; RUBIO, E. M.; TETI, R. Current advances in additive manufacturing. **Procedia Cirp**, v. 88, pp. 439-444, 2020

PIRES, A. L. R; BIERHALZ, A, C, K; MORAES, A,M. Biomaterias: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, Campinas, v. 38, n. 7, pp. 957-971, 2015.

QU, HUAWEI. Additive manufacturing for bone tissue engineering scaffolds. **Materials Today Communications**, v. 24, n.92, 2020

QUAN, Z.; WU, A.; KEEFE, M.; QIN, X. *et al.* Additive manufacturing of multidirectional preforms for composites: opportunities and challenges. **Materials Today**, v. 18, n. 9, pp. 503-512, 2015

RIBEIRO, A. A. **Biomateriais: estudo da deposição de hidroxiapatita por via polimérica sobre superfícies de Ti cp modificado por feixe de laser**. 2007. 194f.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RODRIGUES, V. P. *et al.* Manufatura aditiva: estado da arte e framework de aplicações. **GEPROS**, v. 12, n. 3, pp. 1-34, 2017.

SCHOTTE, Greg. **A Brief History of Additive Manufacturing**. TriMech Blog, 2019. Disponível em: <https://blog.trimech.com/a-brief-history-of-additive-manufacturing>. Acesso em: 07 jul. 2021

SINTRATEC SLS. Disponível em: <https://sintratec.com/product/sintratec-kit/>. Acesso em 04 de agosto de 2021.

SIQUEIRA, A. S. **Obtenção de poliméricos baseados em poli(ácido láctico), hidroxiapatita e óxido de grafeno utilizando o método de manufatura aditiva por “Fused Deposition Modeling”**. 2018. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2018.

STOIA, D I; MARSAVINA, L. Effect of Aluminum Particles on the Fracture Toughness of Polyamide-based Parts Obtained by Selective Laser Sintering (SLS). **Procedia Structural Integrity**, Romania, v. 18, pp. 163-169, 2019.

THE Complete History of 3D Printing: From 1980 to 2021. **3D Sourced**, 2020. Disponível em: https://www.3dsourced.com/3d-printers/history-of-3d-printing/#1984_-_87_Early_History_of_3D_printing_invention_of_Stereolithography. Acesso em 08 jul. 2021.

VAROTSIS, A.B. **Introduction to SLA 3D printing**. **3D Hubs**, 2021. Disponível em: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/introduction-sla-3d-printing/>. Acesso em: 10 jul. 2021.

VEIT, D. R. **Impactos da manufatura aditiva nos sistemas produtivos e suas repercussões nos critérios competitivos**. Tese (Doutorado) - Universidade do Vale do Rio dos Sinos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas, 2018.

VIEIRA, D. **Obtenção e caracterização de biocompósitos formados a partir de hidroxiapatita sintética e fibroína de seda na forma de blocos para enxerto ósseo**. 2018. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

ZETAMIX - NANOE. Disponível em <https://zetamix.fr/en/>. Acesso em 03 de agosto de 2021.