

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Felipe de Carvalho
Zavaglia E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 30/03/2011
Luiz A.F. Lucad.
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Felipe de Carvalho Zavaglia

**Síntese, Caracterização e Processamento de
Beta Fosfato Tricálcico para Manufatura de
Implantes Personalizados**

Campinas, 2011

Felipe de Carvalho Zavaglia

Síntese, Caracterização e Processamento de Beta Fosfato Tricálcico para Manufatura de Implantes Personalizados

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

Co-orientador: Dr. André Luiz Jardim Munhoz

Campinas, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Z19s Zavaglia, Felipe de Carvalho
 Síntese, caracterização e processamento de beta
 fosfato tricálcico para manufatura de implantes
 personalizados / Felipe de Carvalho Zavaglia. --
 Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientadores: Maria Clara Filippini Ierardi, André
 Jardim Munhoz.

 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Prototipagem rápida. 2. Implantes artificiais. 3.
 Biomateriais. 4. Cerâmica em medicina. I. Ierardi,
 Maria Clara Filippini. II. Munhoz, André Jardim. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Synthesis, characterization and processing of beta tricalcium
phosphate for custom implants manufacturing

Palavras-chave em Inglês: Rapid prototyping, Artificial implants, Biomaterials,
Ceramics in medicine

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Carlos Alberto Fortulan, Marcos Akira d'Ávila

Data da defesa: 30/03/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese, Caracterização e Processamento de
Beta Fosfato Tricálcico para Manufatura de
Implantes Personalizados**

Autor: Felipe de Carvalho Zavaglia
Orientadora: Maria Clara Filippini Ierardi
Co-orientador: André Jardini Munhoz

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi, presidente
DEMA-FEM-UNICAMP

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan
SEM-EESC-USP

Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila
DEMA-FEM-UNICAMP

Campinas, 30 de Março de 2011

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida, minha saúde e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Agradeço também:

À minha família por todo o amparo;

À minha Orientadora Profa. Maria Clara;

Ao meu Co-orientador André Jardim;

Ao Prof. Carlos Alberto Fortulan pela imensa colaboração neste trabalho;

Ao Prof. José Antônio Eiras e à Profa. Maria Helena Santana por cederem os equipamentos de Spray Dryer;

Ao Gilson pelo auxílio com o equipamento de Spray;

À Rita, Guinéa e Lonetá pelo auxílio com os ensaios;

Ao Leonardo pelo auxílio com a sinterização;

Ao Carlos Salles Lambert pelo auxílio com o processo de PVD;

Ao Luis Fernando pelo auxílio com a prototipagem.

Ao INCT Biofabris

E ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro

Resumo

Os biomateriais vêm sendo desenvolvidos e utilizados há muito tempo, e, uma questão relevante a se observar, é a conformação destes materiais para a confecção de produtos. Um novo conceito surge com a prototipagem rápida. Como os componentes do organismo humano são únicos e distintos, as tecnologias modernas de prototipagem rápida e personalização de implantes se destacam em importância. O uso de prototipagem rápida está relacionado normalmente à produção indireta de próteses e outras soluções médicas; no entanto, estudos recentes tem sido feitos com o objetivo de se utilizar as técnicas de prototipagem rápida diretamente com os biomateriais. O objetivo do presente pesquisa foi sintetizar e caracterizar a biocerâmica de beta fosfato tricálcico (β -TCP) para aplicações em três tipos de casos de implantes. O procedimento experimental constou da síntese do β -TCP e caracterização através de microscopia eletrônica de varredura, avaliação da distribuição granulométrica, espectroscopia de fluorescência de raios X e difração de raios X. Foram preparados, com essa biocerâmica, implantes de formatos simples (como pequenos discos), através da conformação por prensagem uniaxial e sinterização. A preparação dos grânulos de β -TCP e ligantes foi feita de duas maneiras: manualmente e através de equipamento *spray dryer*. Após essa preparação dos grânulos foi realizada a prototipagem rápida, com sucesso, de pequenos corpos de prova em equipamento *3D Printer*. O β -TCP sinterizado também foi utilizado, através da técnica PVD (deposição física a vapor) para revestir implantes macro porosos de titânio metálico, obtidos por outro equipamento de prototipagem rápida (sinterização de metais direta a laser). Os resultados obtidos neste trabalho foram satisfatórios, demonstrando que as técnicas desenvolvidas de utilização do β -TCP pode levar a obtenção de implantes úteis no tratamento de pessoas com problemas de pequenos defeitos ósseos.

Palavras-chave: *Prototipagem rápida, Implantes artificiais, Biomateriais, Cerâmica em medicina.*

Abstract

Biomaterials have been developed and used for a long time, and a relevant question is about conformation of these materials for products confectioning. A new concept arises with rapid prototyping. Due to the components of human organism being single and distinct, modern techniques of rapid prototyping and implants personalization stand highly. The use of Rapid prototyping is usually related to indirect production of prosthesis and other medical solutions, however, recent studies have been done with the goal to use rapid prototyping techniques directly with biomaterials. The present research goal was to synthesize and characterize beta tricalcium phosphate (β -TCP) for application in three types of implants. The experimental procedure consisted in the synthesis of β -TCP and its characterization by scanning electronic microscopy, granulometric distribution evaluating, x-ray fluorescence spectroscopy and X-ray diffraction. Simple structures were prepared with this bioceramic by axial pressing and sintering. The preparation of β -TCP granules with binder was done in two ways: manually and by spray drying equipment. After granules preparation, rapid prototyping was performed with success of small specimens with a Zcorp 3D Printer equipment. The sintered β -TCP was also used for coating macro porous metallic titanium implants obtained by other rapid prototyping equipment, (direct metal laser sintering) using PVD technique (physical vapor deposition). The present results were satisfactory, showing that the techniques developed for β -TCP can lead to useful implants for small bone defects.

Keywords: *Rapid Prototyping, Artificial Implants, Biomaterials, Ceramics in Medicine.*

ÍNDICE

1 . INTRODUÇÃO.....	1
2 . REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.2 Biocompatibilidade	5
2.3 Biofuncionalidade	5
2.6.a. Hidroxiapatita (HA)	14
2.6.b. Beta fosfato tricálcico (β -TCP)	14
2.6.c. Alfa fosfato tricálcico (α -TCP).....	15
2.7.a. Conceito de prototipagem rápida.....	16
2.7.b. Etapa Virtual	18
2.7.c. Etapa Física	18
2.8 Técnicas Usuais de Prototipagem Rápida.....	19
2.8.a. Sinterização Seletiva a Laser - SLS.....	19
2.8.b. Estereolitografia - SLA	20
2.8.c. Modelagem por Deposição de Material Fundido - FDM	23
2.8.d. Sinterização de Metal Direta a Laser - DMLS	24
2.8.e. Impressão Tridimensional - 3DP.....	25
2.10 Revestimento por Deposição Física a partir da fase Vapor	27
2.10.a. <i>Sputtering</i>	28
2.11 Secagem e granulação por <i>Spray Drying</i>	30
3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Materiais e Métodos.....	32
3.2 Caracterização do pó obtido	35
3.3 Preparação do composto – Processo manual	37

(Preparação dos grânulos de β -TCP com ligantes para utilização no dispositivo de prototipagem 3D Printer)	37
3.4 Preparação do composto com auxílio do Spray Dryer.....	39
(Preparação dos grânulos de β -TCP com ligantes para utilização no dispositivo de prototipagem 3D Printer)	39
3.5 Prototipagem rápida utilizando o composto de β -TCP com ligantes.....	41
3.6 Sinterização das peças prototipadas com o composto de β -TCP.....	42
3.7 Prensagem de peças de formas simples	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1 Distribuição granulométrica do β -TCP.....	44
4.2 Difração de raios X do β -TCP sintetizado	45
4.3 Fluorescência de raios X do pó de β -TCP	47
4.4 Microscopia eletrônica de varredura do pó de β -TCP obtido.....	48
4.5 Corpos de prova de β -TCP prensados.....	49
4.6 Caracterização do composto (β -TCP com ligantes) – processo manual.....	50
4.7 Caracterização do composto (β -TCP com ligantes) – com <i>spray drying</i>	51
4.7.a. Distribuição granulométrica do composto.....	51
4.7.b. Microscopia eletrônica de varredura do composto obtida	53
4.9 Microscopia óptica de amostras de liga de titânio revestidas com β -TCP	59
4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
4.11 Discussão dos resultados	64
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
5.1 Conclusões	65
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	66
Referências bibliográficas	67

Lista de Abreviaturas e Siglas

Abreviações

TCP - Fosfato Tricálcico

β -TCP - Beta Fosfato Tricálcico

α -TCP - Alfa Fosfato Tricálcico

DRX - Difração de raios X

FRX - Fluorescência de raios X

3DP – Impressão Tridimensional

FDM – Modelagem por Fusão e Deposição

SLS – Sinterização Seletiva a Laser

SLA – Estereolitografia

DMLS – Sinterização de Metal Direta a Laser

HA - Hidroxiapatita

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MO- Microscopia Óptica

PR - Prototipagem Rápida

CDHA - Hidroxiapatita Deficiente em Cálcio

CAD - Computer Aided Design

CMP - Metafosfato de Cálcio

CPP - Pirofosfato de Cálcio

DCP - Fosfato Dicálcico Anidro

DCPD - Fosfato Dicálcico Dihidratado

TeCP - Fosfato Tetracálcico

OCP - Fosfato Octacálcico

OHA – Oxiapatita

PVD – Deposição física a vapor

Sputtering DC – Sputtering por corrente contínua

Sputtering RF – Sputtering assistido por radiofrequência

MCPM - Fosfato de cálcio mono hidratado

MCPA - Mono fosfato cálcio anidro

DCPD - Difosfato de cálcio dihidratado

DCPA - Difosfato de cálcio anidro

OCP - Octafosfato de cálcio

ACP – Fosfato de cálcio amorfo

FA – Fluorapatita

Ti – Titânio

JCPDS – Banco de dados de padrões de difração de raios X em materiais particulados

mm – milímetro

µm – micrômetro

ml - mililitro

W – Watts

S - Segundos

°C – Graus Celsius

MPa – Mega Pascal

PM – Peso molar

Lista de Figuras

Figura 1 – Uso de biocerâmica de fosfato de cálcio em preenchimento de defeito ósseo craniano	16
Figura 2 – Equipamento de prototipagem tipo SLS	20
Figura 3 – Equipamento de prototipagem tipo SLA.....	22
Figura 4 - Equipamento de prototipagem tipo FDM da Stratasys	23
Figura 5 – Esquema de funcionamento de equipamento DMLS	25
Figura 6 – Equipamento de prototipagem tipo DMLS da EOS.....	25
Figura 7 - Esquema de funcionamento da impressora tri-dimensional	27
Figura 8 – Equipamento de prototipagem tipo 3DP da Z Corporation.	27
Figura 9 - Representação esquemática de funcionamento do PVD.....	29
Figura 10 - Detalhe da remoção dos átomos do alvo através da colisão de íons.....	29
Figura 11 – Representação esquemática de spray dryer de escala laboratorial.....	30
Figura 12 – Equipamento de <i>spray dryer</i> utilizado	31
Figura 13 - Fluxograma do desenvolvimento experimental do trabalho.....	33
Figura 14 – Pó de β - TCP obtido.....	35
Figura 15 - Armazenamento do material em dessecador	38
Figura 16 - Equipamento de <i>spray dryer</i> durante processo de secagem.....	39
Figura 17 – Detalhe do painel de controle com os parâmetros operacionais do <i>spray dryer</i>	40
Figura 18 - Agitador mecânico mantendo a solução em movimento	40
Figura 19 - Armazenamento do material preparado em dessecador com sílica gel	41
Figura 20 - Paciente com extrusão do implante de Ti	43

Figura 21 - Distribuição granulométrica de uma amostra do β -tcp obtido.....	44
Figura 22 – Distribuição granulométrica de amostra de β -TCP.....	45
Figura 23 - Difratograma por raios X do β -TCP.....	46
Figura 24 – Comparação dos picos principais de difração da amostra de β -TCP com o padrão JCPDS 09-0169	46
Figura 25 - Partículas de β -TCP observadas por microscopia eletrônica de varredura, após moagem em moinho de bolas , aumento menor	48
Figura 26 - Partículas de β -TCP observadas por microscopia eletrônica de varredura, após moagem em moinho de bolas , aumento maior	49
Figura 27 - Corpo de prova de formato circular obtido por prensagem axial e sinterização	49
Figura 28 - Observação em microscopia eletrônica de varredura do aspecto dos grânulos preparados manualmente (mistura de β -TCP com ligantes), aumento menor.....	50
Figura 29 - Observação em microscopia eletrônica de varredura do aspecto dos grânulos preparados manualmente (mistura de β -TCP com ligantes), aumento maior.....	50
Figura 30 - Observação em microscopia eletrônica de varredura do aspecto da matéria prima original da máquina 3DP	51
Figura 31 - Distribuição granulométrica da mistura.....	52
Figura 32 - Resultados da distribuição granulométrica da mistura de β -tcp com ligantes.	52
Figura 33 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó obtido, aumento menor	53
Figura 34 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó obtido, aumento intermediário	54
Figura 35 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó obtido, aumento maior.....	54
Figura 36 – Corpos de prova experimentais obtidos por prototipagem com a mistura feita pelo processo manual	56
Figura 37 - Corpos de prova obtidos por prototipagem rápida do material obtido pelo spray dryer	57

Figura 38 - Corpos de prova prototipados, sinterizado (abaixo) e não sinterizado (acima).	58
Figura 39 - Corpos de prova prototipados, sinterizado (esquerda) e não sinterizado (direita).....	58
Figura 40 – Imagem obtida por microscopia óptica de scaffolds de Ti prototipados e recobertos por β -TCP, aumento menor	59
Figura 41 –Imagem obtida por microscopia óptica de scaffolds de Ti prototipados e recobertos por β -TCP, aumento intermediário	60
Figura 42 – Imagem obtida por microscopia óptica de scaffolds de Ti prototipados e recobertos por β -TCP, aumento maior	60
Figura 43 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de titânio prototipado e recoberto por β -TCP.	61
Figura 44 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de titânio prototipado e recoberto por β -TCP.	62
Figura 45 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de titânio prototipado e recoberto por β -TCP.	63

.....

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Tipos de biocerâmicas, de acordo com a reação do organismo à sua aplicação e exemplos de aplicação	8
Tabela 2 - Composição comparativa e parâmetros estruturais de tecidos calcificados dos seres humanos	10
Tabela 3 - Compostos de fosfato de cálcio avaliados biologicamente	11
Tabela 4 - Dados cristalográficos das cerâmicas de fosfato de cálcio	12
Tabela 5 – Tipos de fosfatos de cálcio existentes e suas principais propriedades	13
Tabela 6 - Quantidades de Reagentes em massa	34
Tabela 7 - Métodos de Caracterização de Fosfatos de Cálcio	36
Tabela 8 - Composição usada para preparação do composto	38
Tabela 9 - Análise química do pó de β -TCP por espectroscopia de fluorescência de raios X	47
.....	

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais vêm sendo desenvolvidos e utilizados há muito tempo para reparar ou substituir partes lesadas do corpo humano. Vários motivos podem explicar o crescimento do uso de biomateriais a cada ano que passa. Dentre eles pode-se mencionar: aumento da população, aumento da expectativa de vida, acidentes automotivos, acidentes de trabalho e ainda patologias como câncer.

Para a substituição de partes danificadas dos tecidos ósseos, diversos materiais tem sido utilizados, desde o osso retirado do próprio indivíduo, até metais (ligas de titânio, aço inoxidável austenítico F138, ligas de cobalto-cromo), polímeros (PMMA, PEUAPM, etc.), cerâmicas e compósitos.

Quando um osso sofre um trauma, tal como danos físicos ou cirurgia, é desejável uma sustentação mecânica provisória para permitir o uso do osso enquanto a recuperação natural ocorre. É nesta área que os materiais bioativos biodegradáveis tais como os Fosfatos Tricálcicos (TCP) são usados. Uma sustentação estrutural com TCP é fixada então no lugar ao longo do tempo o osso crescerá na região uma vez ocupada pelo TCP, onde os vasos sanguíneos se formam na cerâmica antes do crescimento das células ósseas. O TCP fornecerá cálcio e fósforo como matéria prima para o organismo, os quais serão utilizados no crescimento ósseo.

Dentre as cerâmicas, as de fosfato de cálcio como a hidroxiapatita, o beta-fosfato tricálcico, os cimentos de fosfato de cálcio tem se destacado, pois são bastantes biocompatíveis e possuem composições semelhantes à parte mineral do tecido ósseo.

Quando se trata da aplicação prática de um biomaterial para o preenchimento de defeitos ósseos, uma questão relevante a se observar é a conformação destes materiais para confecção de produtos. Um novo conceito surge com a prototipagem rápida, no qual a tecnologia abre caminho para a manufatura rápida. Como os organismos humanos são únicos e distintos, as tecnologias modernas de prototipagem rápida e personalização de implantes se destacam em importância. Normalmente o uso de prototipagem rápida está relacionado à produção indireta de próteses e outras soluções médicas; no entanto estudos recentes tem sido feitos em alguns países com o

objetivo de se utilizar as técnicas de prototipagem rápida diretamente com os biomateriais. Um uso direto dessas técnicas consiste em aplicar uma forma ao material com o dispositivo de prototipagem, enquanto que na abordagem comum, utilizam-se esses dispositivos para construção de moldes e modelos.

Ao mesmo tempo que pesquisadores estão desenvolvendo novos equipamentos de prototipagem rápida dedicados a construir implantes com biomateriais, outra linha de pesquisa consiste em desenvolver novos materiais para utilização em equipamentos já disponíveis e difundidos. Os processos de prototipar peças com biomateriais atualmente estão sob domínio de um grupo seleto de pesquisadores, empresas e instituições estrangeiras.

O objetivo geral do presente trabalho foi sintetizar, caracterizar e processar a biocerâmica de beta- fosfato tricálcico (β -TCP) para aplicações em três tipos de implantes personalizados.

- I. Implantes de formatos simples, apenas conformados por prensagem uniaxial a frio e sinterizadas (Exemplo de aplicação: pequenas amostras cilíndricas para preencher perfurações cirúrgicas em casos de edema cerebral).
- II. Implantes de formatos complexos, elaborados por equipamento de prototipagem rápida de impressão tridimensional, através da preparação de um novo composto de beta-fosfato tricálcico e ligantes. (Exemplo de aplicação: pequenos defeitos crâniofaciais)
- III. Revestimentos de finas camadas de β -TCP pelo método de deposição física a vapor (PVD) sobre implantes macroporosos metálicos de ligas de titânio elaborados pelo equipamento de prototipagem sinterização de metal direta a laser (DMLS). (Exemplo de aplicação: aumentar a osteointegração de implantes faciais complexos).

No segundo caso, o foco do desenvolvimento da pesquisa está no processamento da cerâmica, situação que se tem por objetivo a prototipagem de peças de beta-fosfato tricálcico. Para que isto ocorra a cerâmica deve apresentar certas características essenciais: boa fluidez, alta capacidade de empacotamento, tamanho de partículas controlado (máximo de cerca de $70\mu\text{m}$) e a habilidade de se agregar localizadamente com a presença de um agente ligante líquido. A adição de novos ligantes bem como o processamento da cerâmica são necessários mas não podem afetar a biocompatibilidade do material.

Para buscar atingir o objetivo geral as seguintes atividades foram realizadas:

- Síntese e caracterização do β -TCP.
- Preparação de amostras cilíndricas de β -TCP por prensagem isostática e sinterização.
- Preparação dos grânulos do composto (β -TCP e aditivos), processamento da cerâmica. Estudo das proporções adequadas dos aditivos.
- Prototipagem dos grânulos obtidos pelo método manual.
- Secagem do composto (β -TCP e aditivos) por *spray dryer*.
- Prototipagem rápida de peças da matéria prima obtida pelo *spray dryer*.
- Preparação dos corpos de prova de liga de titânio macroporosas por DLMS.
- Revestimento das amostras macroporosas por β -TCP pelo processo de deposição física a vapor.

2 . REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomateriais

A construção de dispositivos que possam ser implantados no corpo humano requer a utilização de materiais específicos que possuam propriedades características. Essa classe de materiais, chamada de biomateriais, vem sendo amplamente desenvolvida nos últimos anos, e o interesse na área cresceu principalmente após a Segunda Guerra Mundial.

Biomaterial pode ser definido como uma “substância de origem sintética ou natural, que possa ser usada por um período de tempo, como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (RATNER et al, 2004).

Grande parte de objetos de uso em saúde são constituídos de biomateriais como por exemplo: próteses, implantes, lentes, enxertos, stents, cateteres, marca-passos, válvulas, tubos de circulação extra-corpórea e arcabouços (*scaffolds*) empregados na Engenharia de tecidos, entre outros.

Pode-se dizer que um dos principais objetivos no uso de biomateriais é a restauração de funções dos tecidos e órgãos do corpo humano. Quando se trabalha com biomateriais é importante o entendimento da correlação entre propriedades, funções e estruturas dos materiais biológicos, dos sintéticos e das interações entre eles (PARK, 1990).

Os biomateriais podem ser metálicos, cerâmicos, derivados de materiais biológicos, bioderivados de macromoléculas, polímeros sintéticos e, ainda, compósitos. Pode-se também classificar os biomateriais de acordo com o tipo de resposta do organismo como bioinertes, bioativos e biorreabsorvíveis.

Pode-se ainda classificar os biomateriais de acordo com sua aplicação, para substituição de: tecidos moles, tecidos duros e sistemas cardiovasculares.

O corpo humano é um meio excessivamente agressivo e portanto dos biomateriais são requeridos grande resistência à corrosão e muitas vezes grande resistência ao desgaste.

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja, o material deve ser não tóxico, não carcinogênico, não antigênico e não mutagênico. Em aplicações sanguíneas, eles devem também ser não trombogênicos. (PRADO-SILVA, 2003).

2.2 Biocompatibilidade

O termo biocompatibilidade foi redefinido em 1987 por Williams como sendo a habilidade de um material desempenhar com uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica (WILLIAMS, 1987).

2.3 Biofuncionalidade

A biofuncionalidade está relacionada com as características físicas e mecânicas que deve ter um biomaterial, para substituir o tecido lesado. Por exemplo para substituir um tecido duro como o osso ou dente, deve-se utilizar metais ou cerâmicos. Para substituir tecidos moles, deve-se utilizar polímeros.

2.4 Classificação dos biomateriais, segundo a reação do organismo

Biotoleráveis - Materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes através da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Esta camada é induzida pela liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais.

Bioinertes - Materiais também tolerados pelo organismo, mas em que a formação de envoltório fibroso é mínima, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou, mais realisticamente, em quantidade mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Em alguns casos esta camada é praticamente imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio, ligas de titânio e carbono.

Bioativos - Materiais em que ocorre ligações de natureza química entre material e tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a estes materiais, permitindo a osteocondução através do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os vidros e vitro-cerâmicas à base de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.

Biorreabsorvíveis - Materiais que após certo período de tempo em contato com os tecidos acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Os principais exemplos destes materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli (ácido láctico). (HENCH- WILSON, 1993)

2.5 Biocerâmicas:

A maioria dos materiais cerâmicos é biocompatível. Esses materiais estão classificados em: bioinertes, bioativos e biorreabsorvíveis. Exemplos de cerâmicas bioinertes são a alumina, a zircônia e os materiais carbonosos. Como exemplos de cerâmicas bioativas, pode-se mencionar a hidroxiapatita, o biovidro, alguns vitro-cerâmicos. Fosfatos tricálcicos e sulfato de cálcio são exemplos de cerâmicas biorreabsorvíveis.

A hidroxiapatita (HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é o constituinte principal da fase mineral dos tecidos calcificados (ossos e dentes). O seu equivalente sintético possui propriedades de biocompatibilidade e de osteointegração, o que coloca este material entre os mais importantes substitutos do osso humano em implantes e próteses. Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver moléculas fazem da HA um excelente suporte para ação prolongada de drogas anti-cancerígenas utilizadas para tratamento de tumores ósseos (LEGEROS, 2003).

O potencial de aplicação tecnológica da HA não se restringe à biotecnologia e à medicina. Na área de controle ambiental, o material é proposto como absorvente de metais pesados em rejeitos industriais e em águas poluídas, e como catalisador na decomposição de compostos organo-clorados poluentes, provenientes da indústria metalúrgica e da incineração de lixo industrial. Na catálise industrial, a HA cerâmica aparece como uma base sólida capaz de catalisar a decomposição de álcoois assim como a oxidação do metano.

Os materiais bioabsorvíveis não podem ser empregados para revestimentos, pois se desintegram após um período de tempo, antes de serem substituídos por material fisiológico. Por outro lado, as cerâmicas inertes possuem durabilidade, estabilidade e pouca ou nenhuma reatividade com os tecidos onde são implantadas. A resposta fisiológica negativa do organismo à presença desse material é mínima.

As biocerâmicas com superfície ativa têm uma ligação química estável com o hospedeiro. São recomendadas nos locais onde há necessidade de estimular o crescimento ósseo ou de outros tecidos e, na forma de pó como preenchimento. Os exemplos típicos desta classe são a hidroxiapatita, o biovidro, o ceravital e outros vitro-cerâmicos (KAWACHI,2000).

As biocerâmicas absorvíveis têm como exemplo clássico o fosfato tricálcico e são usualmente biocompatíveis e de fácil absorção pelo metabolismo natural. Inicialmente, ela tem baixa porosidade, mas esta, vai aumentando podendo haver crescimento do tecido dentro dos poros.

A porção inorgânica do osso é composta basicamente por cálcio e fosfato caracterizados como um cristal de hidroxiapatita com pequenas quantidades de outros elementos como os fluoretos que favorecem a cristalização e assim endurecem os ossos. No início, é depositado o fosfato de cálcio amorfo que, com a maturação é transformado em hidroxiapatita cristalina.

A tabela 1 apresenta uma classificação das biocerâmicas de acordo com a reação do organismo à sua aplicação (HENCH-WILSON, 1993).

Tabela 1 – Tipos de biocerâmicas, de acordo com a reação do organismo à sua aplicação e exemplos de aplicação (HENCH- WILSON, 1993)

Tipos de biocerâmicas	Tipo de ligação	Exemplos
1	Densa, não poroso, quase inerte em contato com o tecido ósseo, ocorre crescimento ósseo em suas irregularidades superficiais (ligação morfológica)	Al ₂ O ₃ (mono e policristalinos)
2	Para implantes porosos de materiais inertes, o crescimento ósseo para dentro dos poros ocorre, com ligação mecânica entre o osso e o material (ligação biológica)	Al ₂ O ₃ (policristalina e porosa) Revestimento poroso de hidroxiapatita sobre metais
3	Densa, não porosa, cerâmicas com superfícies reativas, vidros e vitro-cerâmicas, que ligam-se diretamente com o osso (ligação bioativa)	Vidros bioativos (biovidros) Vitro-cerâmicos bioativos Hidroxiapatita
4	Densa, não porosa (ou porosa), reabsorvível, é substituída lentamente por osso.	Sulfato de cálcio (plaster of Paris) Fosfato tricálcico Sais de fosfato tricálcico

2.6 Biocerâmicas de Fosfato de Cálcio (CaP)

Na ciência de desenvolvimento de implantes e/ou preenchimentos ósseos, os fosfatos de cálcio possuem um perfil biológico altamente atrativo pois apresentam composição química muito semelhante à fase mineral dos ossos e dentes (íons fosfato e cálcio). Podem, então, participar ativamente do equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica, apresentando grande habilidade em formar ligações com o tecido hospedeiro sem, no entanto, apresentar

toxicidade local ou sistêmica, resposta inflamatória ao implante e formação de um tecido fibroso envoltório (AZA, 2004)

Sendo assim, os CaPs, conseguem fornecer um grau de integridade estrutural ao implante a fim de mantê-lo no lugar e intacto até que o novo osso cresça. Além disso, estimulam o crescimento de um novo osso e são solúveis, de maneira que podem ser reabsorvidos pelo organismo permitindo que o novo osso substitua o implante (VANDERSCHOOT, 2002).

A hidroxiapatita sintética é a biocerâmica mais biocompatível conhecida devido à sua grande similaridade química à fase mineral dos tecidos ósseos. Favorece o crescimento ósseo nos locais em que ela se encontra (osteocondutor), estabelecendo ligações de natureza química com o tecido ósseo (bioativo), permitindo a proliferação de fibroblastos, osteoblastos e outras células ósseas. Essas células não distinguem a HA da superfície óssea, o que indica a grande similaridade química superficial. A superfície da hidroxiapatita permite a interação de ligações do tipo dipolo, fazendo que moléculas de água e, também, proteínas e colágeno sejam adsorvidos na superfície induzindo, assim, a regeneração tecidual (SANTOS, 2002). Um outro fosfato de cálcio muito estudado hoje em dia é o fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP) que pode ser encontrado em quatro formas distintas estáveis em diferentes intervalos de temperatura: o α -TCP estável entre 1120°C e 1470°C, porém metaestável em temperaturas abaixo de 1120°C; o α' -TCP estável apenas acima de 1470°C; o β -TCP estável abaixo de 1120°C e o β' -TCP estável apenas com elevadas pressões (MATHEW et. al., 2001). Sabe-se que nenhum desses fosfatos tricálcico é formado nos sistemas biológicos, porém a relevância destes CaPs está no fato de que o β -TCP facilmente hidrolisa o octacálcio fosfato (OCP, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)4.5\text{H}_2\text{O}$) e o α -TCP a hidroxiapatita deficiente de cálcio (CDHA, $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)5(\text{OH})$), materiais que são facilmente encontrados em tecidos biológicos mineralizados. Algumas possíveis aplicações: recobrimento de próteses dentárias e maxilofacial, implantes dentários, otorrinolaringologia, aumento da crista alveolar, defeitos periodontais, reconstituição maxilofacial, cirurgia espinhal, recobrimento pulpar, etc.

A tabela 2 apresenta uma comparação entre a composição de diversos tecidos calcificados dos seres humanos, os produtos após a calcinação desses tecidos e algumas propriedades mecânicas dos mesmos (DOROZHKI,2009).

Tabela 2 - Composição comparativa e parâmetros estruturais de tecidos calcificados dos seres humanos (DOROZHKI, 2009)

Composição (wt%)	Esmalte	Dentina	Cimento	Osso	Hidroxiapatita
Cálcio	36,4	35,1		34,8	39,6
Fósforo	17,7	16,9		15,2	18,5
Ca/P (fração molar)	1,63	1,61		1,71	1,67
Sódio	0,5	0,6		0,9	
Magnésio	0,44	1,23		0,72	
Potássio	0,08	0,05		0,03	
Carbonato (CO ₃)	3,5	5,5		7,4	
Fluoreto	0,01	0,06		0,03	
Cloreto	0,30	0,01		0,13	
Pirofosfato (P ₂ O ₇ ⁴⁻)	0,022	0,10		0,07	
Total de inorgânicos	97	70	60	65	100
Total de orgânicos	1,5	20	25	25	
Água	1,5	10	15	10	
Produtos após calcinação (800^oC)	β-TCP + HA	β-TCP + HA	β-TCP + HA	HA + CaO	HA
Propriedades mecânicas					
Módulo de elasticidade (GPa)	80	15		0,34-13,8	10
Resistência à tração (MPa)	10	100		150	100

Na tabela 3 são apresentados alguns tipos de cerâmicas de fosfato de cálcio, destacando-se o comportamento biológico dessas quando em contato com o organismo humano (RAVAGLIOLI, 1992).

Tabela 3 - Compostos de fosfato de cálcio avaliados biologicamente (RAVAGLIOLI, 1992)

Composto	Sigla	Fórmula química	Razão Ca/P	Resposta biológica
Metafosfato de Cálcio	CMP	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5	Forte atividade macrofágica
Pirofosfato de Cálcio	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1	Forte atividade macrofágica
Fosfato Dicálcico Anidro	DCP	CaHPO_4	1	Fraca atividade macrofágica
Fosfato Dicálcico Dihidratado	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	Fraca atividade macrofágica
Fosfato Tricálcico	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5	Reabsorvível
Fosfato Tetracálcico	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2	Sem relevância clínica
Fosfato Octacálcico	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33	Reabsorvível
Oxiapatita	OHA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	1,67	Reabsorvível
Hidroxiapatita	HA	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	1,67	Ativo biologicamente

Na tabela 4 verificam-se os principais dados cristalográficos das principais cerâmicas de fosfato de cálcio cristalinas e as suas densidades (DOROZHKI, 2009).

Tabela 4 - Dados cristalográficos das cerâmicas de fosfato de cálcio (DOROZHKI, 2009)

Composto	Estrutura Cristalina	Parâmetros da célula unitária	Densidade (g/cm ³)
MCPM	Triclínica	$a = 5.6261(5)$, $b = 11.889(2)$, $c = 6.4731(8)$ Å, $\alpha = 98.633(6)^\circ$, $\beta = 118.262(6)^\circ$, $\gamma = 83.344(6)^\circ$	2,23
MCPA	Triclínica	$a = 7.5577(5)$, $b = 8.2531(6)$, $c = 5.5504(3)$ Å, $\alpha = 109.87(1)^\circ$, $\beta = 93.68(1)^\circ$, $\gamma = 109.15(1)^\circ$	2.58
DCPD	Monoclínica	$a = 5.812(2)$, $b = 15.180(3)$, $c = 6.239(2)$ Å, $\beta = 116.42(3)^\circ$	2.32
DCPA	Triclínica	$a = 6.910(1)$, $b = 6.627(2)$, $c = 6.998(2)$ Å, $\alpha = 96.34(2)^\circ$, $\beta = 103.82(2)^\circ$, $\gamma = 88.33(2)^\circ$	2.89
OCP	Triclínica	$a = 19.692(4)$, $b = 9.523(2)$, $c = 6.835(2)$ Å, $\alpha = 90.15(2)^\circ$, $\beta = 92.54(2)^\circ$, $\gamma = 108.65(1)^\circ$	2.61
α -TCP	Monoclínica	$a = 12.887(2)$, $b = 27.280(4)$, $c = 15.219(2)$ Å, $\beta = 126.20(1)^\circ$	2.86
β -TCP	Romboédrica	$a = b = 10.4183(5)$, $c = 37.3464(23)$ Å, $\gamma = 120^\circ$	3.08
HA	Monoclínica ou hexagonal	$a = 9.84214(8)$, $b = 2a$, $c = 6.8814(7)$ Å, $\gamma = 120^\circ$ (monoclinico); $a = b = 9.4302(5)$, $c = 6.8911(2)$ Å, $\gamma = 120^\circ$ (hexagonal)	3.16
FA	Hexagonal	$a = b = 9.367$, $c = 6.884$ Å, $\gamma = 120^\circ$	3.20
TTCP	Monoclínica	$a = 7.023(1)$, $b = 11.986(4)$, $c = 9.473(2)$ Å, $\beta = 90.90(1)^\circ$	3.05

A tabela 5 também apresenta algumas propriedades dos principais fosfatos de cálcio, com destaque para a solubilidade e faixa de estabilidade do pH em solução aquosa, ambas as propriedades medidas a 25⁰C (DOROZHKI, 2009).

Tabela 5 – Tipos de fosfatos de cálcio existentes e suas principais propriedades (DOROZHKI, 2009)

Razão Ca/P	Composto	Fórmula química	Solubilidade a 25°C, -log K ₅	Solubilidade a 25°C, g/L	Faixa de estabilidade do pH, em sol. aquosa a 25°C
0,5	Fosfato de cálcio mono hidratado (MCPM)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1.14	~ 18	0.0 – 2.0
0,5	Mono fosfato cálcio anidro (MCPA)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1.14	~ 17	
1,0	Difosfato de Ca dihidratado (DCPD), brushita	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	6.59	~ 0.088	2.0 – 6.0
1,0	Difosfato de cálcio anidro (DCPA), monetita	CaHPO ₄	6.90	~ 0.048	
1,33	Octafosfato de cálcio (OCP)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	96.6	~ 0.0081	5.5 – 7.0
1,5	α- Fosfato tricálcico (α-TCP)	α- Ca ₃ (PO ₄) ₂	25.5	~ 0.0025	
1,5	β- Fosfato tricálcico (β-TCP)	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	28.9	~ 0.0005	
1,2-2,2	Fosf. cálcio camorfo (ACP)	Ca _x H _y (PO ₄) _z ·nH ₂ O, n = 3 – 4.5; 15 – 20% H ₂ O			~ 5 – 12
1,5-1,67	Hidroxiapa-tita deficiente em cálcio (CDHA)	Ca _{10x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) ²⁻ _x	~ 85.1	~ 0.0094	6.5 – 9.5
1,67	Hidroxiapatita (HA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116.8	~ 0.0003	9.5 – 12
1,67	Fluorapatita (FA)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	120.0	~ 0.0002	7 – 12
2,0	Fosfato tetracálcico (TTCP),	Ca ₄ (PO ₄) ₂	38 – 44	~ 0.0007	

A seguir serão discutidas três biocerâmicas consideradas importantes para o preenchimento de defeitos ósseos.

2.6.a. Hidroxiapatita (HA)

A hidroxiapatita estequiométrica possui a fórmula química $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, é uma biocerâmica muito estudada, pois é o constituinte mineral do osso natural, representando de 30 a 70% da massa de ossos e dentes (AOKI, 1991). Possui a razão Ca/P igual a 1,67 e cristaliza-se no sistema hexagonal (tabela 4). A estrutura da hidroxiapatita permite substituições catiônicas e aniônicas isomorficas, com grande facilidade. Essas substituições alteram a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a estabilidade e a solubilidade da hidroxiapatita (MAVROPOULOS, 1999).

Por suas características de biocompatibilidade e osteointegração, a hidroxiapatita é bastante utilizada como substituta de implantes autólogos (ossos retirados do próprio paciente).

Portanto, além da aplicação em ortopedia e odontologia, no preenchimento de pequenos defeitos ósseos, pode-se mencionar também o revestimento parcial de camada dessa biocerâmica, pela técnica de aspersão térmica a plasma ou pelo método biomimético (RIGO, 2004) em implantes ortopédicos ou dentários (COSTA, 2009). A hidroxiapatita também pode ser utilizada no tratamento de tumores através da técnica de liberação controlada de fármacos. Nesse caso, introduz-se o medicamento anticancerígeno em blocos porosos de hidroxiapatita, o que permite a liberação bem lenta do medicamento (MAVROPOULOS, 1999).

2.6.b. Beta fosfato tricálcico [β -TCP ou β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]

O β -TCP (beta fosfato tricálcico) é uma fase de alta temperatura, que pode ser somente preparado a temperaturas acima de 800°C pela decomposição térmica de CDHA ou por interação no estado sólido de ortofosfato de cálcio acidificado. O β -TCP não pode ser precipitado de soluções aquosas. Além das rotas de preparação químicas, β -TCP com íons substituídos pode ser preparado pela calcinação de ossos. A temperaturas acima de 1125 °C, o β -TCP se transforma na fase estável a altas temperaturas, o α -TCP. Como é uma fase estável desde temperaturas

ambientes, o β -TCP é menos solúvel em água que o α -TCP, conforme pode ser observado na tabela 5. Entretanto estruturas ideais de β -TCP possuem vacâncias de íons cálcio, que podem levar à inclusão de íons magnésio, os quais estabilizam as estruturas. O β -TCP puro nunca ocorre em calcificações biológicas. Somente as cerâmicas substituídas por Mg formam as chamadas whitlockite (β - fosfato tricálcico-magnésio), β -(Ca,Mg)₃(PO₄)₂, encontradas em cálculos dentários e urinários, cartilagens com artrite, etc. Esse cristal, entretanto, não é encontrado em esmalte, dentina, ou ossos. Em biomateriais o, β -TCP é usado em cimentos de fosfato de cálcio. Combinado com HA, o β -TCP forma um fosfato de cálcio bifásico (BCP). Ambos β -TCP e BCP são muito usados como biocerâmicas que substituem tecidos ósseos. Outras aplicações do β -TCP também podem ser mencionadas: adição de pequenas quantidades em algumas pastas de dentes, como agente de polimento e em complexos polivitamínicos (DOROZHKI, 2009).

2.6.c. Alfa fosfato tricálcico [α -TCP ou α -Ca₃(PO₄)₂]

O α -TCP (alfa fosfato tricálcico), é usualmente preparado pelo aquecimento do β -TCP acima de 1125°C e poderia ser considerado a fase de alta temperatura do β -TCP. Entretanto, por volta do ano 2000, verificou-se que a presença de silicatos estabilizam a fase alfa a temperaturas mais baixas como 800 – 1000 °C. Embora ambos α -TCP and β -TCP possuam a mesma composição química, suas estruturas cristalinas são diferentes sendo a do α -TCP monoclinico e a do β -TCP romboédrico, conforme pode ser observado na tabela 4. Entretanto, o α -TCP é mais reativo nos sistemas aquosos e possui energia específica mais alta; ele pode ser hidrolizado facilmente numa mistura de fosfatos de cálcio. Essa forma cristalina nunca ocorre em calcificações biológicas. Em medicina é normalmente utilizado em cimentos de fosfatos de cálcio (MOTISUKE, 2010; CARRODEGUAS, 2008). O α -TCP puro não tem recebido muita atenção no campo de medicina. A principal desvantagem é sua rápida taxa de degradação, o que limita a sua aplicação. Entretanto o α -TCP estabilizado com Si, ou mais precisamente como um compósito bifásico com HA foi comercializado como material de partida para produzir scaffolds (arcabouço cerâmico biorreabsorvível) para uso em preenchimento de defeitos ósseos (DOROZHKI, 2009).

A figura 1 apresenta um exemplo de aplicação de cerâmicas de fosfato de cálcio no preenchimento de defeito ósseo craniano.

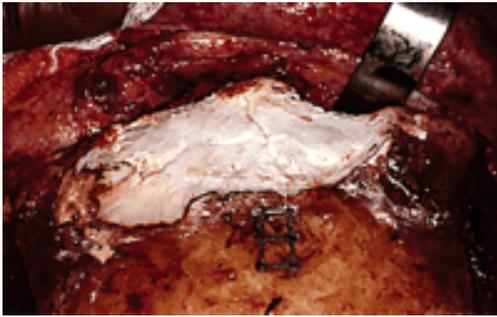


Figura 1 – Uso de biocerâmica de fosfato de cálcio em preenchimento de defeito ósseo craniano

2.7 Prototipagem rápida

2.7.a. Conceito de prototipagem rápida

Prototipagem rápida (PR) pode ser definida como uma tecnologia de construção de modelos tridimensionais físicos diretamente a partir do modelo virtual, que se caracteriza pela adição de camadas e por ser automatizado. Os processos de construção por prototipagem ocorrem de forma oposta aos processos de usinagem, enquanto na usinagem o material excedente é removido, na prototipagem o material útil é adicionado.

A tecnologia que surgiu no final da década de 80 utiliza as informações geométricas da peça a ser fabricada diretamente do sistema CAD para o planejamento do processo construtivo, que ocorre de forma bastante automatizada. O modelo é seccionado em camadas planas, as

informações geradas são enviadas diretamente à máquina que, uma vez preparada, executa o trabalho sem a assistência de um operador.

Devido à importância e à potencialidade que derivam da grande economia em tempo de fabricação e capacidade para fabricar geometrias complexas, o aparecimento da prototipagem rápida pode ser considerado um marco em termos de tecnologia de manufatura.

O protótipo de um produto ou componente é parte essencial no seu processo de desenvolvimento, pois possibilita que a análise de sua forma e funcionalidade seja feita numa fase anterior à produção de ferramental definitivo. Historicamente, as representações físicas dos produtos (ou simplesmente protótipos) vêm sendo utilizadas desde a antigüidade, evoluindo de manuais, ainda bastante utilizadas, para protótipos virtuais nos anos 80, com a disseminação dos sistemas CAD tridimensionais, e mais recentemente com os protótipos rápidos.

O processo inicia com o modelo 3D no CAD sendo “fatiado” eletronicamente, obtendo-se curvas de níveis 2D que definirão, em cada camada, onde existe ou não material a ser adicionado.

Estas camadas são então processadas seqüencialmente, gerando-se a peça física através do empilhamento e aderência das mesmas, iniciando na base e indo até o topo da mesma.

Implementações práticas da fabricação por camadas para as necessidades atuais de manufatura tornaram-se possíveis, devido à integração de processos tradicionais de manufatura, tais como a metalurgia do pó, extrusão, solda e usinagem CNC, a diversas outras tecnologias acessórias mais recentes, tais como controles de movimento de alta precisão, novos materiais, sistemas de impressão a jato de tinta, tecnologias laser, entre outras. Tal interação é a base dos diversos sistemas de prototipagem rápida atualmente disponíveis no mercado. (VOLPATO, 2007).

Tecnologicamente, a prototipagem rápida é resultado da integração de diversos processos, tanto físicos quanto químicos, com a finalidade de produzir modelos físicos ou protótipos. Existem diferentes implementações desse conceito tecnológico, rápida que variam de acordo com os materiais, os princípios de funcionamento e as aplicações, e o número dessas implementações vem crescendo desde o lançamento do primeiro equipamento em 1986.

Todas têm em comum as seguintes etapas de processo: 1) modelagem tridimensional da peça; 2) geração da geometria 3D no padrão STL (formato de arquivo padrão para prototipagem rápida que cria uma aproximação da superfície da peça usando malha de triângulos); 3)

verificação da integridade do arquivo de dados; 4) processo para a fabricação por camada; e 5) pós-processamento da peça, quando necessário.

2.7.b. Etapa Virtual

Um modelo computacional é criado levando-se em conta a peça final, em suas diversas características: forma, tamanho, material e especificações de funcionalidade e desempenho em geral.

Os dados para as máquinas de prototipagem são gerados no sistema CAD, no formato STL. Um vez que o arquivo STL é gerado, as demais operações são executadas pelo próprio software que acompanha as máquinas de prototipagem rápida. Basicamente estes *softwares* irão, além de operações básicas de visualização, gerar as seções transversais, na ordem de 0,1mm calculadas por interpolação, do modelo que será construído. Tais dados são então descarregados para a máquina que irá depositar as camadas sucessivamente até que a peça seja gerada.

De posse deste modelo virtual pode-se executar simulações que seriam inviáveis em laboratórios. Projetistas podem manipular virtualmente peças e montagens em tempo real, observando os efeitos das forças, conexões e juntas, colisões e contato. Os resultados obtidos darão as informações necessárias para se fazer as modificações necessárias antes do protótipo ser construído.

Quando o modelo responde bem aos testes aos quais foi submetido, pode-se então dar prosseguimento no desenvolvimento do projeto e iniciar a fase de criação do protótipo.

2.7.c. Etapa Física

Esta tem seu início logo após o envio destas informações para a máquina. Na Prototipagem Rápida, a fabricação do modelo é feita por um processo conhecido como *Solid Freeform Fabrication*. Neste processo as peças são produzidas por adição de material e não pela remoção ou deformação de material, comum a processos como usinagem e forjamento, por exemplo. Desta forma, sem qualquer intervenção manual, uma máquina especializada recebendo os dados

gerados pelo programa (desenho do objeto a ser obtido já dividido nas suas secções transversais), dá início ao processo de construção da peça construindo uma camada após a outra até a completa formação do objeto.

Uma vez terminado o processo, a peça final é então retirada da máquina, passando por um processo de limpeza para retirada de material excedente que possa eventualmente ter ficado preso em alguma parte da peça, podendo também receber algum acabamento ou eventual tratamento final que se deseje, de acordo com as finalidades que se tenha de uso do protótipo (teste, exposição, visualização, etc).

2.8 Técnicas Usuais de Prototipagem Rápida

Atualmente há pelo menos sete diferentes técnicas de prototipagem rápida disponíveis comercialmente, correspondendo basicamente a diferentes formas e metodologias de confecção de protótipos, e baseando-se nos mesmos princípios já apresentados de sobreposição de camadas para obtenção da peça final desejada.

Dadas às suas diferenças quanto a processo, tipos de materiais utilizados e características finais da peça obtida, os principais sistemas de prototipagem rápida disponíveis atualmente se encontram descritos a seguir, sendo apresentados princípios de fabricação, características e particularidades gerais e, de forma comparativa, vantagens e desvantagens a cada técnica.

2.8.a. Sinterização Seletiva a Laser - SLS

Esta técnica, patenteada em 1989, usa um feixe de laser para fundir, de forma seletiva, materiais pulverulentos, tais como náilon, elastômeros e metais, num objeto sólido. As peças são construídas sobre uma plataforma a qual está imediatamente abaixo da superfície de um recipiente preenchido com o pó fusível por calor. O feixe de laser traça a primeira camada, sinterizando o material. A plataforma é ligeiramente abaixada, reaplica-se o pó e o laser traça a segunda camada. O processo continua até que a peça esteja terminada. O pó em excesso ajuda a dar suporte ao componente durante sua construção. Após o arrefecimento do protótipo, este é

sujeito a uma operação de limpeza no qual lhe é removido o pó envolvente, ficando este pó apto para reutilização. As fases posteriores à construção dos modelos na máquina são basicamente as seguintes: Remoção do bolo de pó da máquina; remoção dos protótipos do bolo de pó; limpeza dos protótipos com granalha e acabamento com lixa (SILVA, 1999). Um equipamento de sls pode ser visto na foto apresentada na figura 2.



Figura 2 – Equipamento de prototipagem tipo SLS

2.8.b. Estereolitografia - SLA

No início dos anos 80, três pesquisadores, Herbert, Kodama e Hull trabalharam no conceito de prototipagem de objetos tridimensionais por sucessivas camadas de resina polimerizada por um feixe de laser. Herbert e Kodama pararam seus estudos devido à falta de apoio institucional antes que o projeto fosse finalizado. Hull completou o desenvolvimento do sistema e registrou a seguinte patente em março de 1986: “Hull C. *Apparatus for Production of Three Dimensional Objects by Stereolithography*, U.S patent 4,575,330 march 11, 1986”. A primeira máquina comercial (SLA-1) foi apresentada no *Autofact Show*, na cidade de Detroit (Michigan), em

novembro de 1987. O SLA-250 foi introduzido, em 1988, e o SLA500, um sistema maior e mais rápido, em 1989.

Como acontece em todos os processos de Prototipagem Rápida, a estereolitografia permite a construção de protótipos através da adição sucessiva de camadas. Deste modo, a partir de um modelo CAD, torna-se possível produzir modelos físicos de alta qualidade num espaço de tempo menor aos métodos convencionais. A construção de modelos físicos resulta da cura de uma resina líquida, que sob a ação de um feixe de laser polimeriza e endurece localizadamente (JARDINI, 1998)

As grandes vantagens deste processo estão na excelente qualidade das peças obtidas, com superfícies bem acabadas e ótima resistência mecânica.

Como pontos fracos do processo pode-se citar: o SLA dispõe de pequena variedade de materiais possíveis de serem usados e os custos dos protótipos obtidos são grandes.

O aparelho de estereolitografia, como o que ilustra a figura 3, consiste em um recipiente contendo resina líquida fotopolimerizável. Neste processo, o feixe de laser ultravioleta polimeriza seletivamente as camadas líquidas da resina fotocurável à base de epóxi ou acrílico. O feixe de laser guiado por espelhos galvanométricos traça os contornos de acordo com as coordenadas x e y, solidificando a resina em uma determinada profundidade. Após a primeira camada ser polimerizada, a plataforma submerge numa profundidade equivalente à espessura da camada correspondente ao eixo z; isto permite que a resina cubra a última camada polimerizada. Uma lâmina de varredura move-se sobre o reservatório, nivelando a resina líquida. Após a varredura, um tempo é reservado para que a resina se estabilize. A próxima camada é, então, polimerizada sobre a anterior, até que o modelo seja completamente construído. O processo da estereolitografia necessita do uso de suportes para facilitar a separação do modelo da plataforma, para evitar que estruturas desconectadas flutuem na resina e para reduzir distorções durante a etapa de construção. Após a construção, as estruturas de suporte são removidas e o modelo vai para o pós-processamento que, neste sistema, inclui a polimerização em um forno ultravioleta por uma hora.(D'URSO, 1998; GOMIDE, 2000).



Figura 3 – Equipamento de prototipagem tipo SLA

A escolha da resina para o sistema de estereolitografia depende não somente das suas propriedades, mas também de fatores econômicos. GOMIDE (2000) explica que para a máquina de estereolitografia funcionar é preciso que o reservatório esteja totalmente preenchido. A SLA-250 possui um reservatório de 250mm x 250mm x 250mm, o que representa 40 kg de resina para a máquina entrar em operação. No mercado norte-americano, o custo de um quilograma de resina é de aproximadamente US\$250,00. A cada peça fabricada, é necessário adicionar mais resina. Desta forma, para fazer a substituição da resina, o custo é de pelo menos US\$ 10.000.00, o que pode ser inviável para alguns serviços, caso a substituição seja só para atender uma aplicação específica.

2.8.c. Modelagem por Deposição de Material Fundido - FDM

Nesse processo filamentos de resina termoplástica aquecida são extrudados a partir de uma matriz em forma de ponta que se move num plano X-Y. Da mesma maneira que um confeitiro enfeita um bolo usando um saco de confeitir, a matriz de extrusão controlada deposita filetes de material muito finos sobre a plataforma de construção, formando a primeira camada do componente. A plataforma é mantida sob uma temperatura inferior à do material, de forma que a resina termoplástica recém depositada endurece rapidamente. Após esse endurecimento a plataforma se abaixa ligeiramente e a matriz de extrusão deposita uma segunda camada sobre a primeira. O processo é repetido até a construção total do protótipo. São construídos suportes durante a fabricação para segurar o protótipo e tais suportes são fixados à peça usando-se um segundo material, mais fraco, ou uma junção perfurada (GOUVEIA, 2009).

As resinas termoplásticas adequadas a esse processo incluem poliéster, polipropileno, ABS, elastômeros e cera usada no processo de fundição por cera perdida. As peças finais obtidas possuem boa resistência mecânica e boa variedade de possibilidades de formas.

Algumas desvantagens deste processo estão na sua baixa precisão e qualidade superficial de acabamento, com um custo médio de produção e pouca variedade de materiais disponíveis.

O equipamento FDM da Stratasys modelo Vantage pode ser visualizado na figura 4.



Figura 4 - Equipamento de prototipagem tipo FDM da Stratasys

2.8.d. Sinterização de Metal Direta a Laser - DMLS

A tecnologia DMLS foi desenvolvida na Alemanha pela empresa EOS. Surgida em 1994 a primeira versão comercial, é uma das mais novas tecnologias de prototipagem rápida utilizadas. Representa um avanço grande em relação as outras tecnologias pois permite a construção de protótipos de peças metálicas, e portanto, com elevada resistência mecânica. Uma versão comercial recente da empresa EOS pode ser visualizada na foto da figura 6.

Nesta tecnologia, são utilizados os mesmos princípios construtivos do sistema SLS. Um laser sinteriza camada a camada o metal espalhado na forma de pó. O laser é direcionado por fibra óptica e um conjunto móvel de espelhos conforme ilustra o esquema da figura 5.

No entanto, os dispositivos são mais robustos e potentes do que os demais sistemas de prototipagem. Para a sinterização metálica ocorrer faz-se necessário a utilização de um laser de alta potência, além de atmosfera controlada, com gás inerte, geralmente argônio. Neste processo, o material sofre localmente fusão parcial o que caracteriza uma ligação metalúrgica.

Para se obter melhores propriedades mecânicas uma característica importante do processo é a densificação do material. O fenômeno da densificação depende de fatores como a dimensão das partículas, a distribuição granulométrica, a densidade aparente, potência e velocidade de aplicação do laser (Esperto, 2008).

Os produtos obtidos possuem grande resolução, boa qualidade superficial e excelente propriedades mecânicas. Embora seja necessário uma etapa de pós processamento, o dispositivo DMLS permite a produção de formas quase definitivas. Possui a vantagem de não utilizar material ligante. Utiliza partículas de menor dimensão do que o SLS e permite obter-se peças mais densas e mais precisas. O pó geralmente utilizado possui partículas de diâmetro médio de 20 μ m. O dispositivo de prototipagem DMLS da EOS gera precisões dimensionais entre 0,05 e 0,1mm utilizando camadas construtivas de 20 a 60 μ m (Esperto, 2008).

Uma característica diferenciada do processo DMLS para outros que utilizam matéria prima sólida particulada é a necessidade de se obter uma fixação da peça a se construir com o dispositivo. Para se obter a rigidez necessária utiliza-se uma placa espessa de aço como base,

sobre a qual a peça terá sua primeira camada sinterizada, ocorrendo então uma união metalúrgica entre peça e base, e, a peça por fim, deve ser removida por corte.

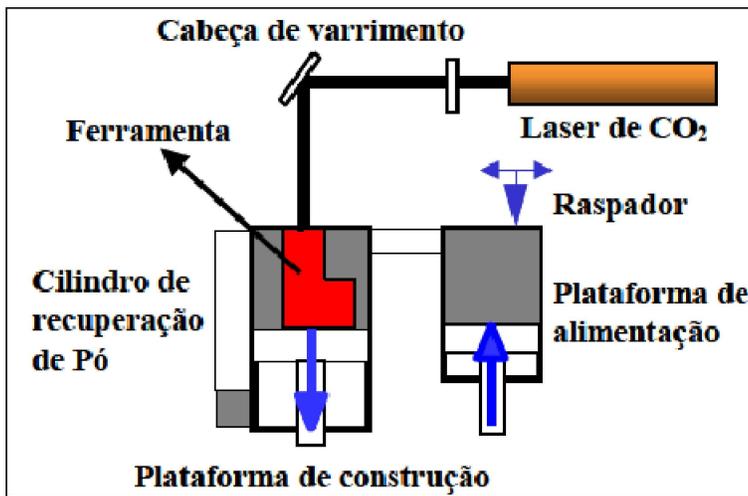


Figura 5 – Esquema de funcionamento de equipamento DMLS (ESPERTO)



Figura 6 – Equipamento de prototipagem tipo DMLS da EOS

2.8.e. Impressão Tridimensional - 3DP

O processo impressão tridimensional, cujo nome vem do inglês *Three Dimensional Printing* (3DP), foi desenvolvido pelo MIT (Massachusetts Institute of Technology) e licenciado para algumas empresas, entre elas a Z Corporation (EUA). Também é conhecido como processo de fabricação de sólido de forma livre. Essa tecnologia tem aumentado consideravelmente a participação no mercado de prototipagem rápida nos últimos anos. Esse sistema usa cabeças (ou cartuchos de impressão) para depositar um agente aglutinante (*binder*) que une seletivamente as partículas de uma fina camada de pó. O resultado é um objeto sólido tridimensional, composto pela impressão sequencial de camadas bidimensionais. (Cheung, 2001)

Cheung(2001) descreve o princípio de funcionamento da 3DP da Z Corporation como uma técnica que se refere a uma classe inteira de equipamentos que usam a tecnologia de jato de tinta.

Os protótipos são construídos sobre uma plataforma situada num recipiente preenchido com pó a base de gesso ou amido. Um cabeçote de impressão por jato de tinta imprime seletivamente um líquido aglomerante que liga o pó nas áreas desejadas. O pó que continua solto permanece na plataforma para dar suporte à peça que vai sendo formada. A plataforma é ligeiramente abaixada, adiciona-se uma nova camada de pó e o processo é repetido.

A prototipagem pela técnica 3DP apresenta boas vantagens como o custo relativamente baixo do equipamento e materiais, ampla gama de materiais utilizáveis (cada material requer um aglutinante específico), não necessitar a construção de suporte para a peça (o próprio pó a sustenta), não utilizar laser, possibilidade de obtenção de modelos coloridos ou flexíveis, rápida velocidade de construção do protótipo e não haver desperdício de material (SILVA, D.N. 2005)..

Por outro lado, o processo possui algumas desvantagens como necessitar de um processamento final para aumentar a resistência mecânica da peça, baixa resistência, as peças apresentam tolerâncias grosseiras (peças pequenas podem não apresentar boa definição), acabamento superficial insatisfatório.

Pode-se descrever a construção do protótipo com as seguintes etapas:

- a. Uma fina camada do pó, a base de gesso ou amido, é distribuída sobre uma plataforma, com auxílio de um rolo cilíndrico.
- b. A cabeça de impressão, preenchida com um líquido aglutinante, com base aquosa, desliza sobre a plataforma do pó. O movimento dessa cabeça é de varredura, seguindo a geometria 2D da camada sendo processada através do modelo enviado pelo computador.
- c. Distribui-se o agente aglutinante seletivamente através de jatos contínuos, em diversas partículas, que ao entrarem em contato com o pó, promovem a união de suas partículas, formando um objeto sólido.
- d. O processo é repetido diversas vezes até que o modelo seja completado.
- e. Quando o processo é finalizado, o pó não aglutinado é removido, liberando a peça produzida (ULBRICH,2007).

A figura 7 apresenta um esquema deste processo (UPCRAFT, 2003) e a figura 8 apresenta uma foto do equipamento do tipo 3DP Z Printer 310 da empresa Z Corporation utilizado neste trabalho.

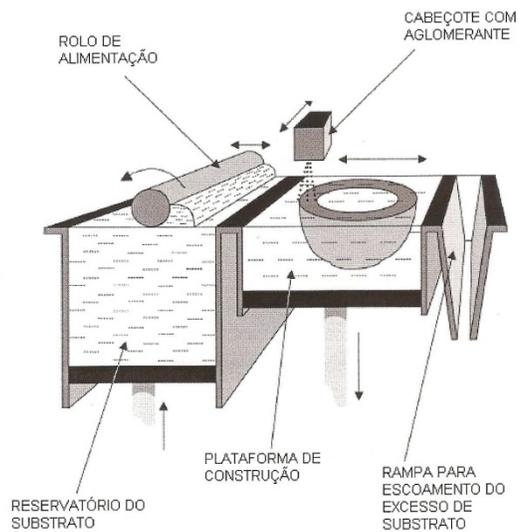


Figura 7 - Esquema de funcionamento da impressora tri-dimensional



Figura 8 – Equipamento de prototipagem tipo 3DP da Z Corporation.

A qualidade dos produtos feitos por impressão tridimensional é bastante influenciada pelas propriedades dos pós e pelos parâmetros do processo,

2.10 Revestimento por Deposição Física a partir da fase Vapor

Deposição física a partir da fase vapor (PVD) é uma tecnologia de deposição a vácuo. Existem algumas variedades de métodos de deposição de filmes finos por PVD, todas elas promovem condensação de material vaporizado em superfícies. O processo de revestimento envolve somente processos físicos como evaporação a vácuo em altas temperaturas ou bombardeamento de plasma via sputtering, ao contrário de processos do tipo CVD (deposição química de vapor) que utiliza meios químicos de se obter o revestimento.

Algumas técnicas de revestimento por PVD utilizadas são: deposição por arco catódico; deposição por *electron beam*; deposição evaporativa; deposição por laser pulsado, e, deposição via *sputtering*. Neste trabalho foi utilizado a técnica de *sputtering*.

2.10.a. Sputtering

Dispositivos de sputtering utilizam ambiente de baixa pressão nos quais íons são gerados por uma descarga elétrica num gás inerte (em geral o argônio), formando plasma. Íons são bombardeados na superfície do material de recobrimento (sólido), através de sistema elétrico e magnético.

Ocorre neste processo, remoção mecânica de átomos ou moléculas da superfície através de partículas energéticas. Os átomos ejetados percorrem o espaço entre o alvo e o substrato, e ao se condensarem no substrato, formam um filme.

Como o material de recobrimento é cerâmico, utiliza-se descarga assistida por radiofrequência, fato que promove uma maior eficiência na remoção das partículas, devido a menor pressão necessária para o processo.

Existem diversas modalidades de sputtering, como sputtering DC (taxa de deposição baixa), sputtering magnetron (taxa de deposição alta), sputtering de RF (para materiais semicondutores e isolantes)

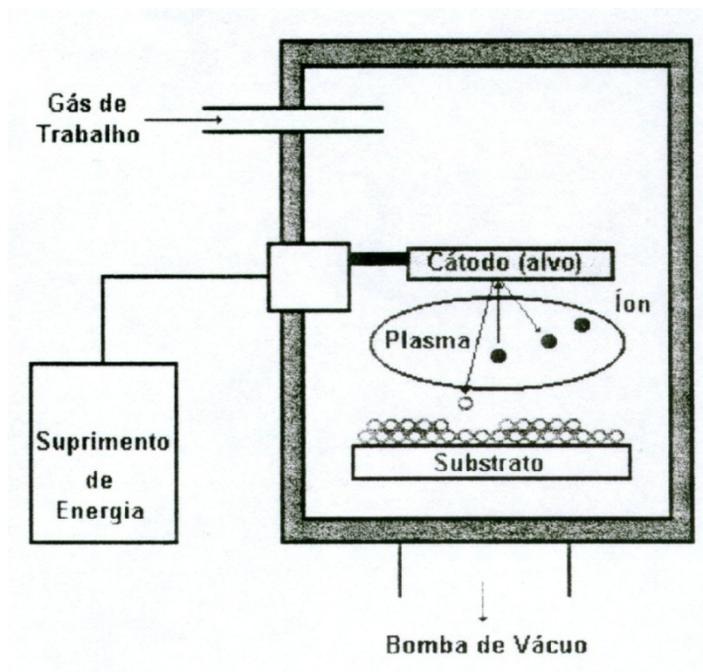


Figura 9 - Representação esquemática de funcionamento do PVD (MORAES, 1990).

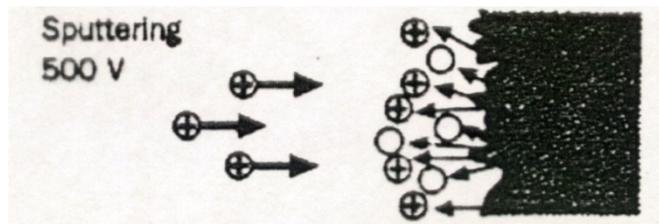


Figura 10 - Detalhe da remoção dos átomos do alvo através da colisão de íons (MORAES, 1990).

2.11 Secagem e granulação por *Spray Drying*

A técnica de secagem e granulação por *spray drying* é baseada na pulverização do material dentro de uma câmara na qual uma corrente controlada de gás de atomização (normalmente ar quente é submetida). Obtém-se então uma evaporação dos solventes assim como uma rápida separação dos sólidos e solúveis contidos com o auxílio de um ciclone. Ao final do processo recupera-se o material já em pó com mínima degradação. Esta é a técnica mais rápida de secar e preparar grânulos.

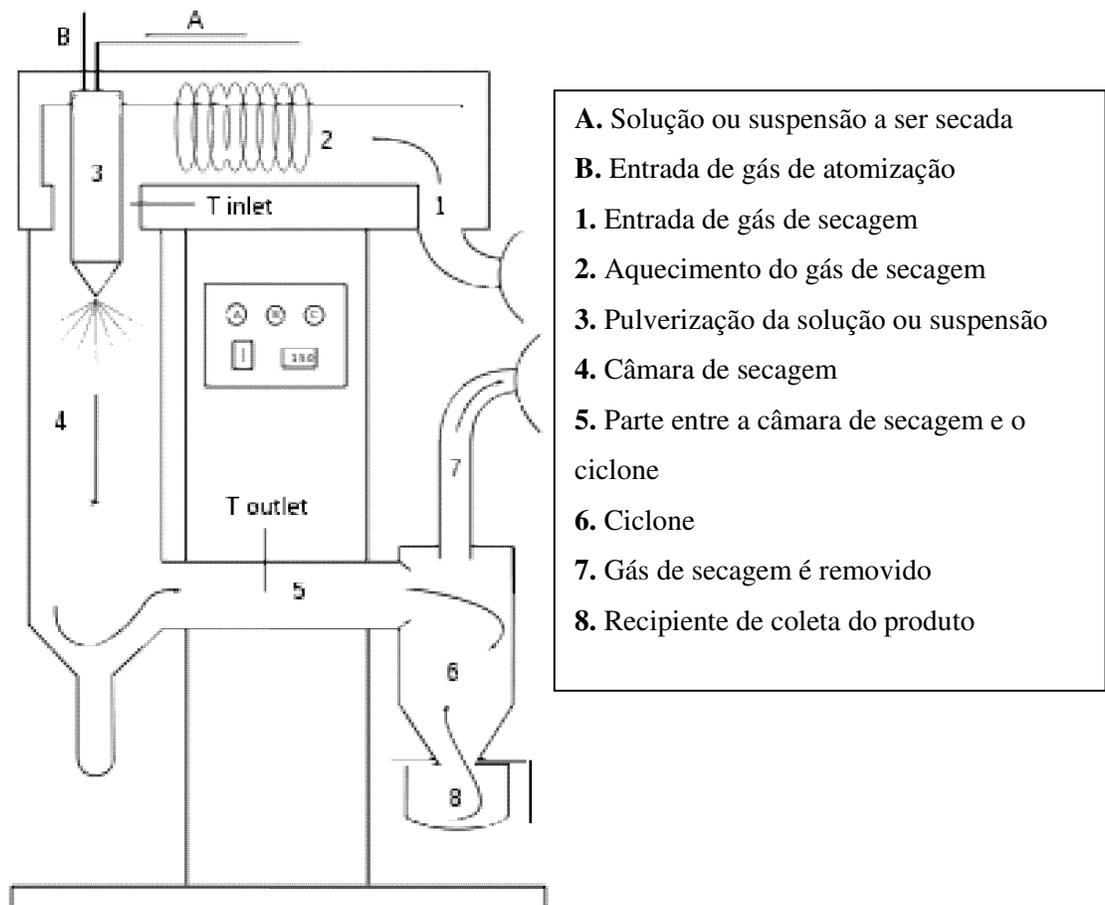


Figura 11 – Representação esquemática de spray dryer de escala laboratorial.



Figura 12 – Equipamento de *spray dryer* utilizado

3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

As etapas experimentais deste trabalho foram desenvolvidas conforme o fluxograma da figura 11 e consiste dos seguintes procedimentos:

- Preparação do pó de β - fosfato tricálcico (β -TCP)
- Caracterização do pó de β -TCP
- Preparação do composto (β -TCP com ligantes) para utilização na máquina de prototipagem (3D printer)
 - método manual
 - spray dryer
- Caracterização dos compostos.
- Prensagem de amostras cilíndrica de β -TCP (caso I)
- Sinterização de duas amostras cilíndricas
- Prototipagem rápida de amostras utilizando os compostos (caso II)
- Sinterização das amostras prototipadas
- Prototipagem rápida de scaffolds de Ti (caso III)
- Recobrimento por PVD dos scaffolds utilizando um cilindro sinterizado

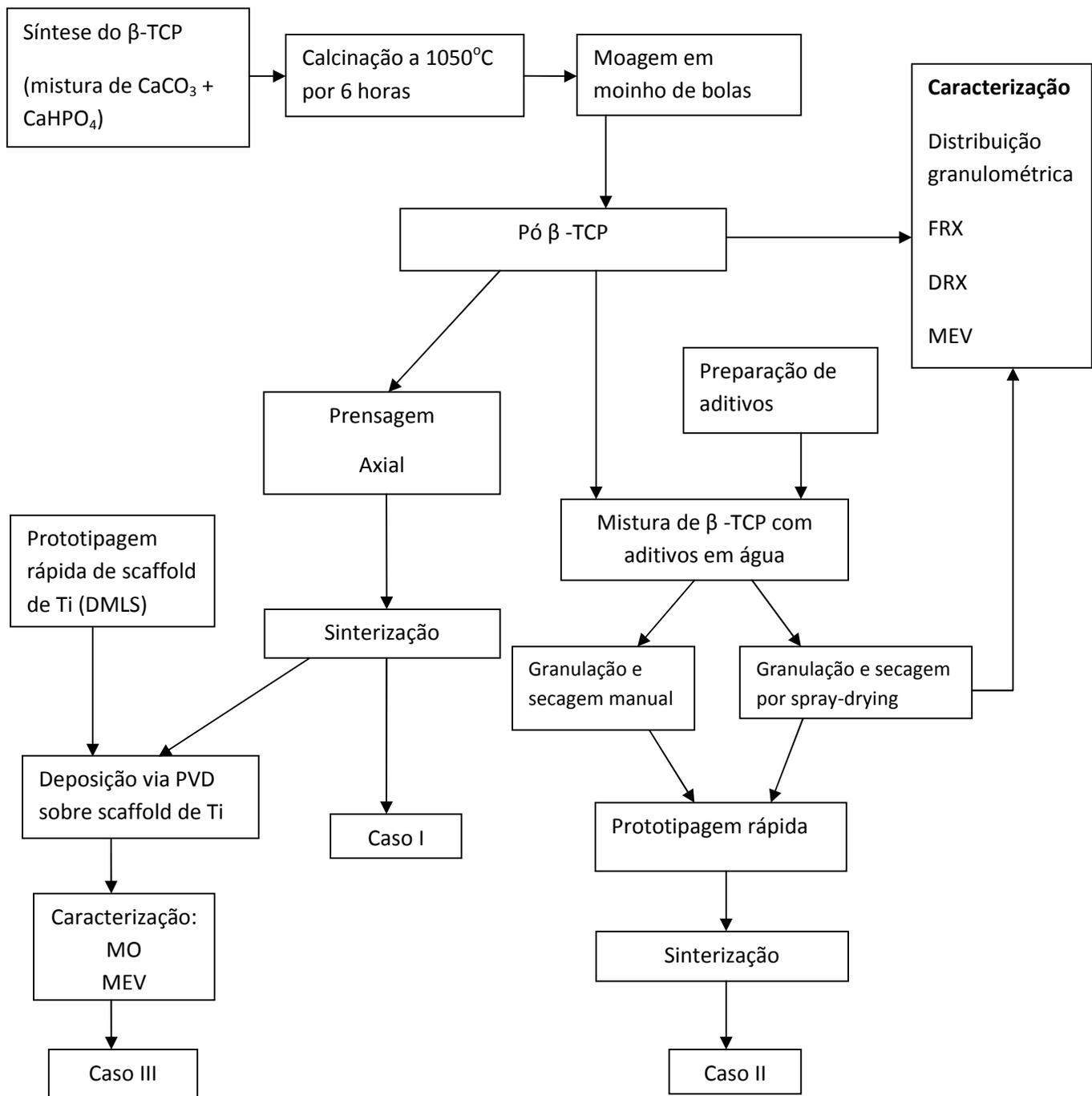


Figura 13 - Fluxograma do desenvolvimento experimental do trabalho

3.1 Preparação do pó β - fosfato tricálcico (β -Ca₃(PO₄)₂) (ou β -TCP)

O beta fosfato tricálcico foi preparado por um processo de reação de estado sólido, método descrito por Jinlong (2001), no qual dois elementos no estado sólido (pó) reagem em uma temperatura específica, formando um terceiro elemento.

Os materiais utilizados foram:

- Monetita comercial CaHPO₄, PM=136,058 g.mol⁻¹
- Carbonato de Cálcio comercial, CaCO₃, PM=100,091 g.mol⁻¹
- Almofariz e acetona/ frasco plástico
- Cadinhos de porcelana

Mistura e tratamento térmico:

Os reagentes foram misturados (em frasco plástico ou almofariz com acetona) na proporção adequada indicada na tabela 6. A mistura deve ser bem homogênea para que a reação tenha grande eficiência.



Tabela 6 - Quantidades de Reagentes em massa (g)

CaCO ₃	CaHPO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂
100,091	272,116	310,180
50,046	136,058	155,090

Os reagentes comerciais, por apresentarem grande quantidade de magnésio, estabilizam o β -TCP em temperaturas mais baixas. Assim, em 1050°C já é possível obter esta fase com alto grau de pureza, porém o sucesso do tratamento térmico depende da qualidade da matéria prima utilizada. Por isso, quando um novo lote de matéria prima é iniciado, uma nova temperatura de tratamento térmico é determinada.

A taxa de aquecimento foi de 5°C/minuto. Durante a queima do material foram utilizados cadinhos de alumina próprios.

Moagem e armazenamento

Este material, para ser usado nesta aplicação deve apresentar um tamanho de partícula médio de aproximadamente 2 μm . Para isso ele foi moído em moinho de bolas a seco e com bolas de alumina (40-60% do volume de pó) por aproximadamente 5 horas.

O armazenamento foi feito em potes e sacos plásticos.



Figura 14 – Pó de β -TCP obtido.

3.2 Caracterização do pó obtido

Segundo LeGeros, 1991, diversos métodos podem ser utilizados para a caracterização das cerâmicas de fosfato de cálcio (tabela 7).

Porém só alguns desses métodos foram adotados neste trabalho:

a) Difração de Raios-X (DRX) – para identificar as fases cristalinas presentes, e a cristalinidade do β -TCP sintetizado. Os ensaios foram realizados no equipamento 2200 – Rigaku Co. Modelo DMAX.

b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)- Para verificar a morfologia do pó cerâmico obtido na síntese. Foi utilizado para tanto o microscópio JEOL modelo JXA84A do DEMA-FEM-UNICAMP.

c) Fluorescência de Raios X – Para verificar a presença de impurezas indesejáveis nesta biocerâmica. Foi utilizado o equipamento Rigaku Dmax 2200. Do DEMA-FEM-UNICAMP

Além desses métodos, utilizou-se mais um que foi a análise granulométrica do pó cerâmico sintetizado, feita através do equipamento Malvern Mastersizer da FEQ-UNICAMP, após a moagem em moinho de bolas por 5 horas.

Tabela 7 - Métodos de Caracterização de Fosfatos de Cálcio (LeGeros, 1991)

Método Analítico	Informação
Difração de Raios-X (DRX)	Identificação, pureza e mistura de fases, cristalinidade (tamanho de cristalito e/ ou tensão), parâmetros de rede, determinação quantitativa de substituições
Espectroscopia de Infravermelho (IR)	Presença de grupos funcionais, determinação de CO_3^{2-} , pureza e cristalinidade (grau de perfeição)
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Morfologia do cristal (forma e tamanho)
Microscopia eletrônica de transmissão	Propriedades ultra-estruturais: defeitos de rede, tamanho e morfologia de cristalito e orientação
Energia Dispersiva, microsonda	Distribuição qualitativa de elementos, frações Ca/P, Ca/Mg entre outras
Ressonância Magnética Nuclear (MNR)	Ligações de Hidrogênio, efeito do F
Termogravimetria (TGA)	Estabilidade térmica
Microscopia de luz polarizada	Grau de mineralização, porosidade
Calorimetria	Determinação da quantidade de fósforo
Fluorescência de Raios X	Análise elemental de componentes

3.3 Preparação do composto – Processo manual

(Preparação dos grânulos de β -TCP com ligantes para utilização no dispositivo de prototipagem 3D Printer)

Para a prototipagem rápida de pós é necessária a ocorrência de algumas características específicas do material, tais como: bom empacotamento, capacidade de aglutinação por um ligante líquido, ausência de retração de secagem, que o pó seja bem distribuído pelo rolo do equipamento e ainda que o pó já processado não seja arrastado pelo rolo. Para isso, é desejável que o aglomerado tenha formato esférico, diâmetro menor que 70 μm , e boa fluidez.

Elaborou-se formulação composta por orgânicos que sob ação da água tornam-se ligantes (maltodextrina), que promove ligação para formação do aglomerado (PVal), e ainda auxiliadores de processamento (água, poli-metacrilato de amônia e álcool etílico).

A elaboração do plano de experimentos para a produção dos grânulos baseou-se no trabalho de Chumnanklang, R. et al. (2005), que faz um estudo da utilização do equipamento 3DP para a prototipagem rápida de peças de hidroxiapatita. Foram estabelecidos alguns parâmetros para o sucesso da operação, dos quais foram escolhidos os melhores para este trabalho.

No trabalho encontrado na literatura o grânulo com ligantes foi preparado por equipamento de *spray dryer*. Na etapa inicial, para avaliar o funcionamento da cerâmica com os aditivos, os grânulos foram preparados manualmente com o procedimento descrito a seguir.

Materiais:

- β -TCP em pó
- Maltodextrina
- Álcool poli-vinílico
- Álcool etílico
- Água
- Darvan-C (poli-metacrilato de amônia)

Os reagentes foram misturados em moinho de bolas, utilizando-se a composição apresentada na tabela 8.

Tabela 8 - Composição usada para preparação do composto

Maltodextrina: β -TCP	1/3
Água: β -TCP	5/3

Uma pequena quantidade de dispersante Darvan-C foi acrescentada à mistura, assim como de agente aglutinante, o álcool poli-vinílico, e ainda, de álcool etílico, este último utilizado como inibidor de espumagem.

A mistura foi secada em estufa a 80°C e então moída e peneirada em peneira de 80 mesh (abertura de 178 μ m). A granulação foi feita manualmente utilizando-se almofariz.

O armazenamento foi feito com sacos plásticos, em dessecador com partículas de sílica gel (figura 15) para evitar que o material retivesse umidade.



Figura 15 - Armazenamento do material em dessecador

3.4 Preparação do composto com auxílio do Spray Dryer

(Preparação dos grânulos de β -TCP com ligantes para utilização no dispositivo de prototipagem 3D Printer)

Os aditivos foram acrescentados ao material cerâmico da mesma forma que no processo manual. Para promover a mistura utilizou-se moinho de bolas tendo água como solvente. A diferença do processo anterior está na secagem e granulação automatizada promovida pelo *Spray Dryer*. Neste caso obtém-se partículas esféricas, de maior qualidade e homogeneidade bem como uma distribuição granulométrica com menor variação.

A figura 16 mostra o *Spray Dryer* durante sua utilização. Na figura 17 os parâmetros de funcionamento do equipamento estão destacados, neste caso utilizou-se temperatura de entrada de 160°C e temperatura de saída de 93°C. O indicador de potência da bomba peristáltica de 0,21 correspondeu a uma vazão de cerca de 8 ml por minuto, enquanto a vazão de ar esteve na faixa de 10 litros de ar por minuto.



Figura 16 - Equipamento de spray dryer durante processo de secagem



Figura 17 – Detalhe do painel de controle com os parâmetros operacionais do *spray dryer*.

Visando um melhor funcionamento desta etapa experimental, um agitador mecânico foi empregado para manter a solução em constante agitação. Desta forma garantiu-se que não houve segregação de fases e que as partículas se mantiveram dispersas. A figura 18 mostra o agitador posicionado sobre o recipiente da amostra em funcionamento..



Figura 18 - Agitador mecânico mantendo a solução em movimento



Figura 19 - Armazenamento do material preparado em dessecador com sílica gel

O armazenamento do material obtido deve ser bastante criterioso pois o mesmo tem a tendência de absorver umidade. Para evitar isso da mesma forma que do processamento manual, deve-se guardar em dessecador com sílica gel imediatamente após retirada do equipamento de secagem.

3.5 Prototipagem rápida utilizando o composto de β -TCP com ligantes

Para prototipagem rápida do composto utilizou-se o equipamento ZPrinter 310 da Z-Corporation. A prototipagem foi realizada com os parâmetros usuais de funcionamento do equipamento, otimizado para utilização do material original da Z-Corporation, constituído basicamente de sulfato de cálcio e ligantes. Como líquido aglutinante foi utilizado água deionizada em substituição ao aglutinante original do fabricante.

3.6 Sinterização das peças prototipadas com o composto de β -TCP

A sinterização das peças prototipadas foi feita num forno Thermo Scientific Lindberg Blue 1700, a uma taxa de aquecimento de 0,66°C/min até 400°C e de 3,3°C/min até 1200°C, ficando 5 horas neste patamar. O forno foi então desligado.

3.7 Prensagem de peças de formas simples

A fim de analisar alguns aspectos da cerâmica obteve-se peças de β -TCP de forma simples através do processo de prensagem. Nesta etapa utilizou-se moldes apropriados em formato cilíndrico e equipamento de prensagem axial.

A pressão de prensagem foi de aproximadamente 26 MPa. Acrescentou-se como aditivo 2% de álcool poli-vinílico à cerâmica para promover um acréscimo de resistência mecânica a verde. Sem este aditivo a peça não poderia ser desmoldada sem sofrer fratura.

Utilizou-se o forno Thermo Scientific Lindberg Blue 1700 com temperatura de sinterização de 1200°C. Os discos foram mantidos nesta temperatura por 8 horas e a taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C por minuto.

3.6 Prototipagem rápida de scaffolds de titânio e revestimento com beta-fosfato tricálcico

Para estudar o caso 3, realizou-se a prototipagem de alguns corpos de prova no formato de *scaffolds* de Ti no equipamento do tipo DMLS da EOS (figura 6). A construção dessas peças foi feita com uma velocidade de varredura do laser sobre a superfície de 1250 mm/s; com a potência do laser ajustada para 170 W, com as distâncias entre linhas de trajetória do laser de 0,18 mm, e ainda, com uma alternância de 45° de direção de varredura do laser entre uma camada e a subsequente.

Em sequência, realizou-se a prensagem e sinterização de peças de β -TCP em moldes cilíndricos, seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.5. Esses discos serviram como alvo no equipamento de *sputtering*.

O processo de sputtering assistido por radiofrequência foi realizado com uma potência elétrica de 30 W e com a pressão de trabalho de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr por 25 minutos, conferindo às peças um recobrimento de β -TCP de cerca de 1.000 angstroms de espessura de filme.

O filme de β -TCP por ser bioativo deve promover ao implante uma adesão ao tecido ósseo. Neste caso é desejado um implante que disponha de resistência mecânica e promova adesão ao tecido. Esta aplicação seria uma possível solução para casos clínicos em que os implantes metálicos tem problemas de adesão, e ocorre o processo de escorregamento e até extrusão como o caso do paciente na figura 19.



Figura 20 - Paciente com extrusão do implante de Ti

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Distribuição granulométrica do β -TCP

Foram realizadas análises da distribuição granulométrica do β -TCP e o resultado obtido pode ser observado nas figuras 21 e 22. O tamanho médio das partículas foi de 2,73 μm , bem adequado para este trabalho.

ID: B-TCP Replicata 1		Run No: 17		Measured: 16/10/09 06:09			
File: 151009		Rec. No: 13		Analysed: 16/10/09 06:09			
Path: C:\USUARIOS\ANDREJ~1\		Source: Analysed					
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS14			
Presentation: 3OHD		Analysis: Polydisperse		Obs': 29.0 %			
Modifications: None		Residual: 4.514 %					
Conc. = 0.0095 %Vol		Density = 1.120 g/cm ³		S.S.A. = 8.2763 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 6.06 μm		D[3, 2] = 0.65 μm			
D(v, 0.1) = 0.22 μm		D(v, 0.5) = 2.73 μm		D(v, 0.9) = 18.29 μm			
Span = 6.617E+00		Uniformity = 1.941E+00					
Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%	Size (um)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	28.90	9.00	80.12	120.67	100.00
0.06	0.15	0.78	31.75	10.48	82.93	140.58	100.00
0.07	0.45	0.91	34.56	12.21	85.03	163.77	100.00
0.08	0.92	1.06	37.28	14.22	86.84	190.80	100.00
0.09	1.59	1.24	39.83	16.57	88.70	222.28	100.00
0.11	2.48	1.44	42.12	19.31	90.74	258.95	100.00
0.13	3.60	1.68	44.14	22.49	92.91	301.68	100.00
0.15	4.98	1.95	45.94	26.20	95.05	351.46	100.00
0.17	6.61	2.28	47.68	30.53	96.93	409.45	100.00
0.20	8.50	2.65	49.59	35.56	98.38	477.01	100.00
0.23	10.62	3.09	51.92	41.43	99.40	555.71	100.00
0.27	12.95	3.60	54.85	48.27	100.00	647.41	100.00
0.31	15.44	4.19	58.43	56.23	100.00	754.23	100.00
0.36	18.03	4.88	62.58	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	20.67	5.69	67.16	76.32	100.00		
0.49	23.36	6.63	72.03	88.91	100.00		
0.58	26.11	7.72	76.45	103.58	100.00		

Figura 21 - Distribuição granulométrica de uma amostra do β -tcp obtido

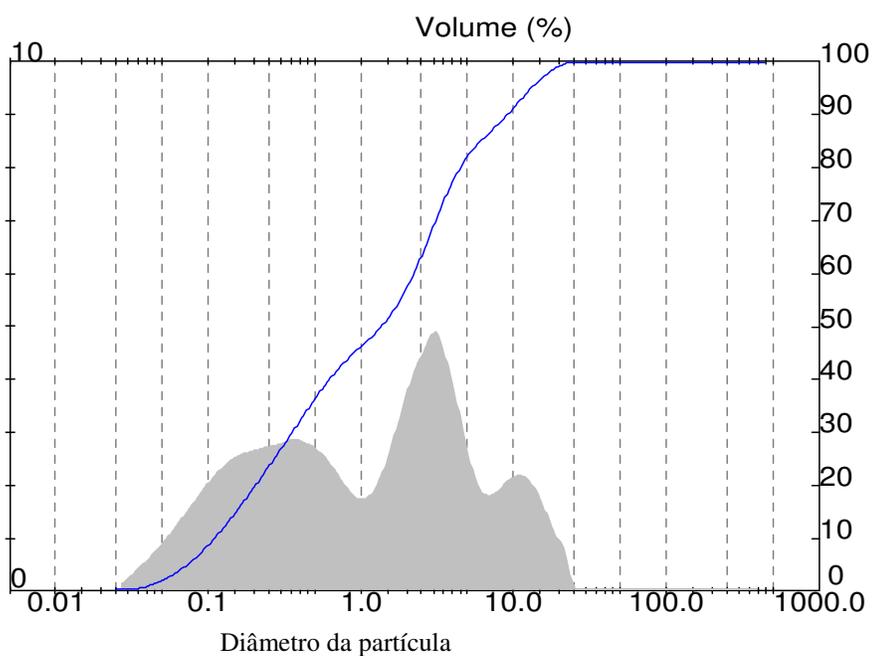


Figura 22 – Distribuição granulométrica de amostra de β -TCP

4.2 Difração de raios X do β -TCP sintetizado

Os resultados do ensaio de difração de raios X estão apresentados no difratograma da figura 23 e a comparação de picos com o padrão JCPDS está apresentada na figura 24. Conforme a figura 24, o material cerâmico sintetizado no laboratório foi o β -TCP. Esta constatação se baseia na comparação do difratograma obtido à ficha padrão JCPDS 09-0169, que corresponde a essa biocerâmica.

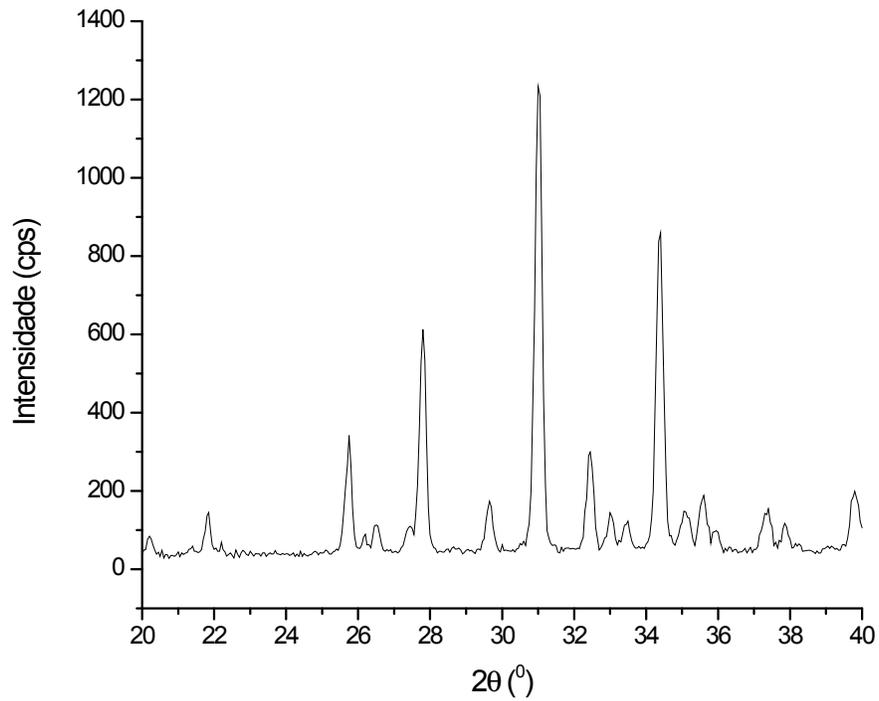


Figura 23 - Difratoograma por raios X do β-TCP

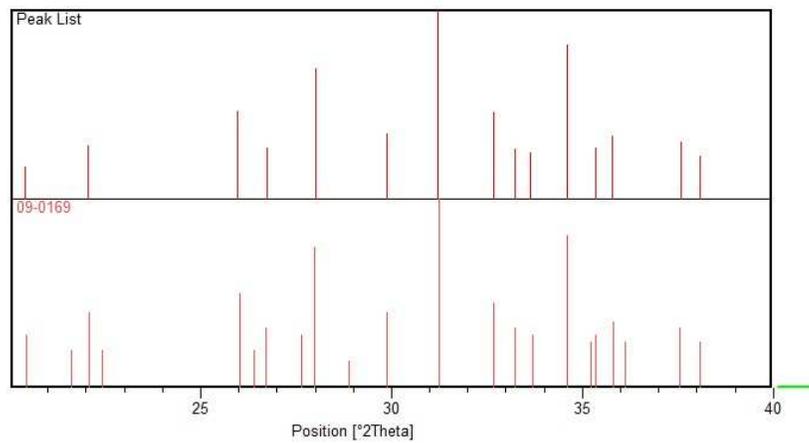


Figura 24 – Comparação dos picos principais de difração da amostra de β-TCP (superior) com o padrão JCPDS 09-0169 (inferior)

4.3 Fluorescência de raios X do pó de β -TCP

A análise por espectroscopia de fluorescência de raios X foi realizada para verificar se o produto final estava isento de impurezas, que poderiam ser prejudiciais à aplicação desta biocerâmica. Os resultados estão colocados na tabela 10, onde pode ser verificado que não há impurezas consideradas tóxicas.

Tabela 9 - Análise química do pó de β -TCP por espectroscopia de fluorescência de raios X

Componentes	Spectrum	Intensidade	Resultados normalizados (massa %)
O	O-KA	0,2528	42,5520
Ca	Ca-KA	1620,3562	36,0193
P	P-KA	1063,6346	17,4739
C	C-KA	0,7518	3,2915
Mg	Mg-KA	7,4275	0,4097
Si	Si-KA	2,6402	0,1024
Sr	SR-KA	16,4108	0,0583
Na	Na-KA	0,1532	0,0237
Al	Al-KA	0,4394	0,0208
Fe	Fe-KA	0,4200	0,0176
S	S-KA	0,4897	0,0113
Mn	Mn-KA	0,1309	0,0085
K	K-KA	0,3758	0,0061
Ni	Ni-KA	0,2260	0,0049

Observa-se neste caso uma presença indesejada de carbono, de 3,3% em massa. Esse componente químico não compromete a biocompatibilidade do material. A contaminação com carbono provavelmente pode ser explicada por dois motivos: o jarro utilizado para moagem em moinho de bolas é feito de material inadequado, que teria desprendido carbono ou ainda, as características do ensaio de fluorescência fazem com que exista um erro maior na medição da quantidade de carbono em relação a outros elementos.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura do pó de β -TCP obtido

As figuras 25 e 26 mostram os aspectos do pó de β -TCP observados por microscopia eletrônica de varredura, após moagem de 5 horas em moinho de bolas. Verifica-se que a maioria das partículas é de tamanho pequeno, com algumas grandes. Pode-se notar ainda que a dimensão das partículas visualizadas está compatível com o resultado da análise de distribuição granulométrica da seção 4.1, com 62% das partículas com menos de 5 μ m de diâmetro

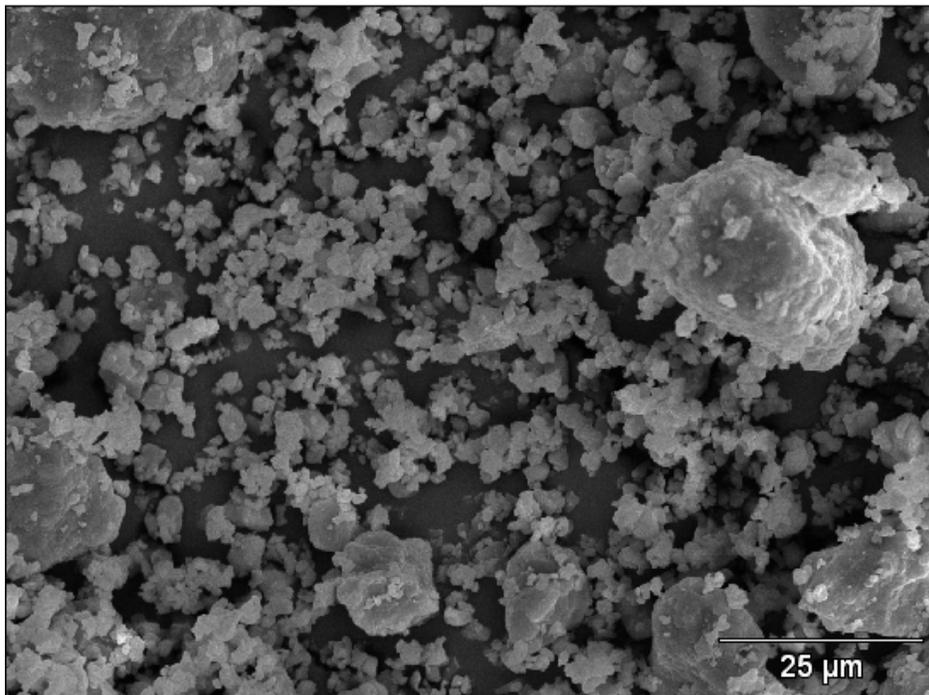


Figura 25 - Partículas de β -TCP observadas por microscopia eletrônica de varredura, após moagem em moinho de bolas , aumento menor

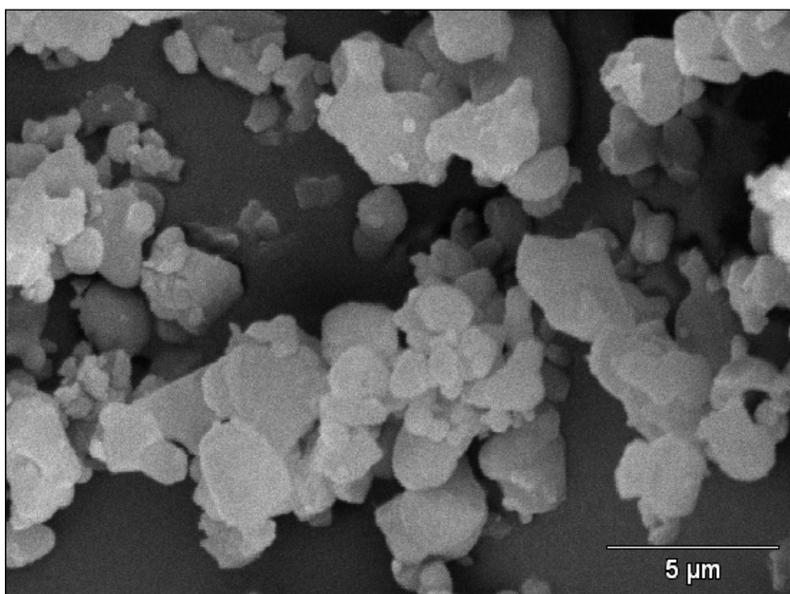


Figura 26 - Partículas de β -TCP observadas por microscopia eletrônica de varredura, após moagem em moinho de bolas , aumento maior

4.5 Corpos de prova de β -TCP prensados

Na figura 27, observa-se um corpo de prova em formato de disco obtido por prensagem e sinterização.

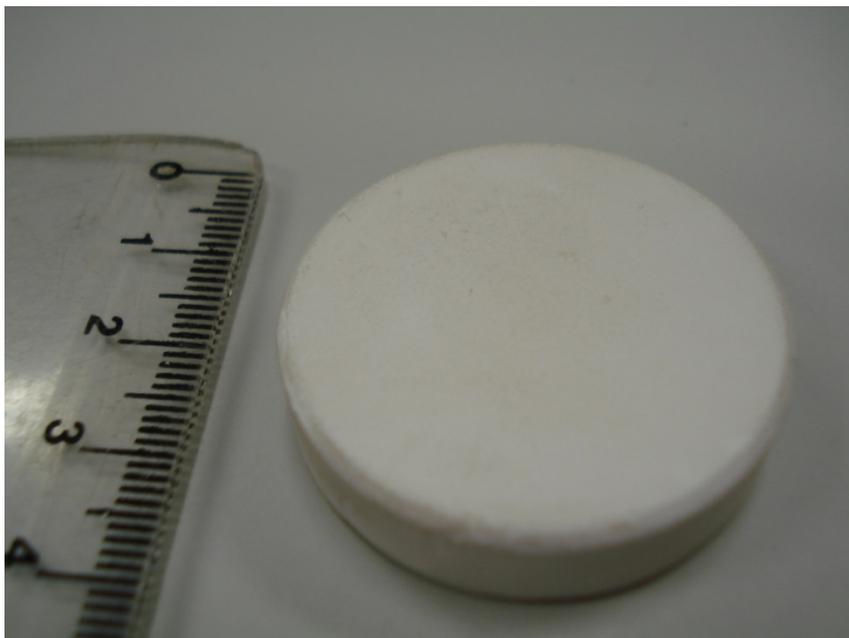


Figura 27 - Corpo de prova de formato circular obtido por prensagem axial e sinterização

4.6 Caracterização do composto (β -TCP com ligantes) – processo manual

As figuras 28 e 29 apresentam o aspecto dos grânulos preparados manualmente (mistura de β -TCP com ligantes). Observa-se, no aumento maior, os grânulos compostos de várias partículas menores.

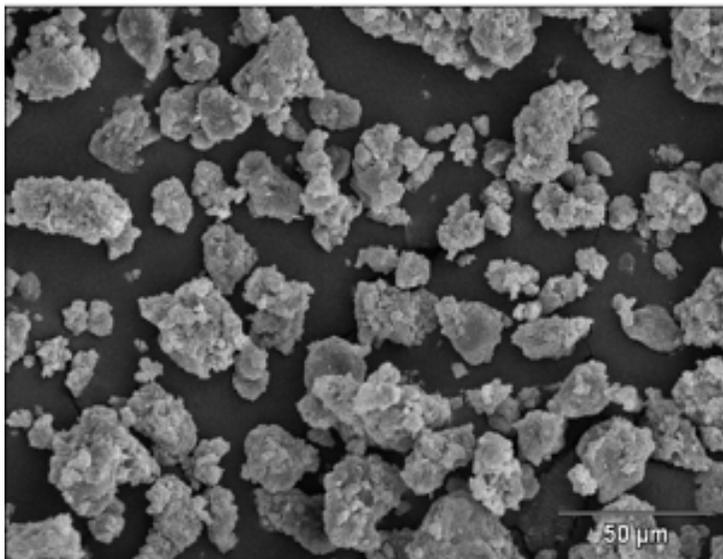


Figura 28 - Observação em microscopia eletrônica de varredura do aspecto dos grânulos preparados manualmente (mistura de β -TCP com ligantes), aumento menor

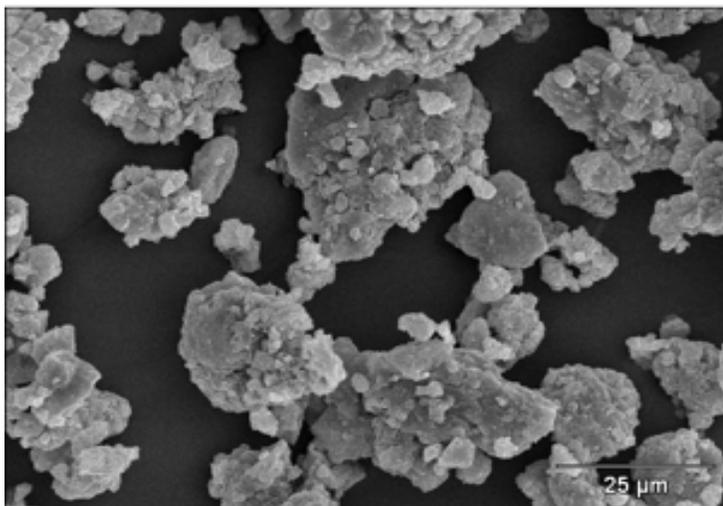


Figura 29 - Observação em microscopia eletrônica de varredura do aspecto dos grânulos preparados manualmente (mistura de β -TCP com ligantes), aumento maior

A figura 30 apresenta o aspecto de um pó comercial para máquina 3DP, de sulfato de cálcio, mostrando que a sua morfologia não é arredondada, porém apresenta distribuição granulométrica bimodal em torno de 10 μ m e 50 μ m, característica que sugere promover boa fluidez e bom empacotamento.

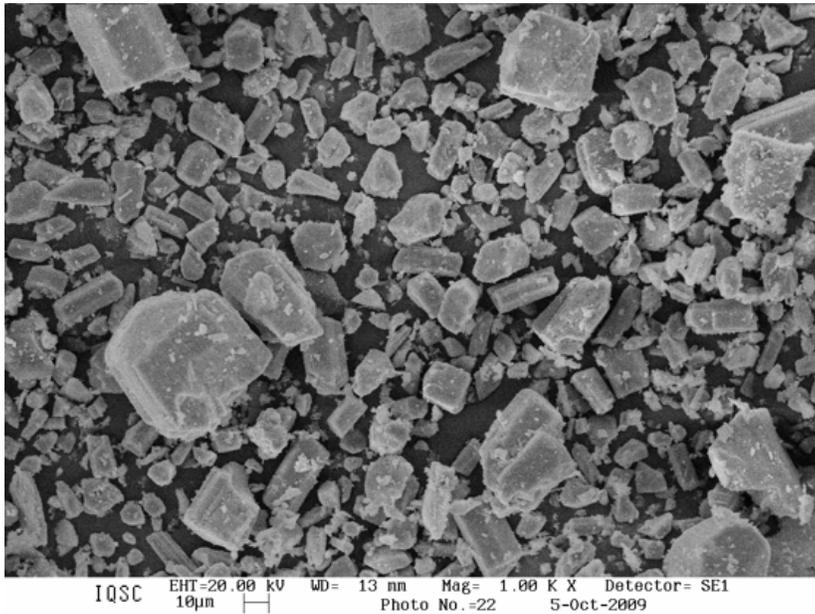


Figura 30 - Observação em microscopia eletrônica de varredura do aspecto da matéria prima original da máquina 3DP (sulfato de cálcio com ligantes) (cortesia do Prof. Carlos Alberto Fortulan, da EESC-USP)

4.7 Caracterização do composto (β -TCP com ligantes) – com *spray drying*

4.7.a. Distribuição granulométrica do composto

A obtenção de um desempenho satisfatório na prototipagem rápida por impressão tridimensional certamente está relacionada ao tamanho dos grânulos do pó. Para avaliarmos o tamanho dos grânulos foi feita uma análise de distribuição granulométrica em dispositivo *mastersizer*. Como pode ser visto nas figura 31 e 32, obteve-se tamanho médio de partícula de 3,21 μ m e 90% das partículas com até 7,84 μ m.

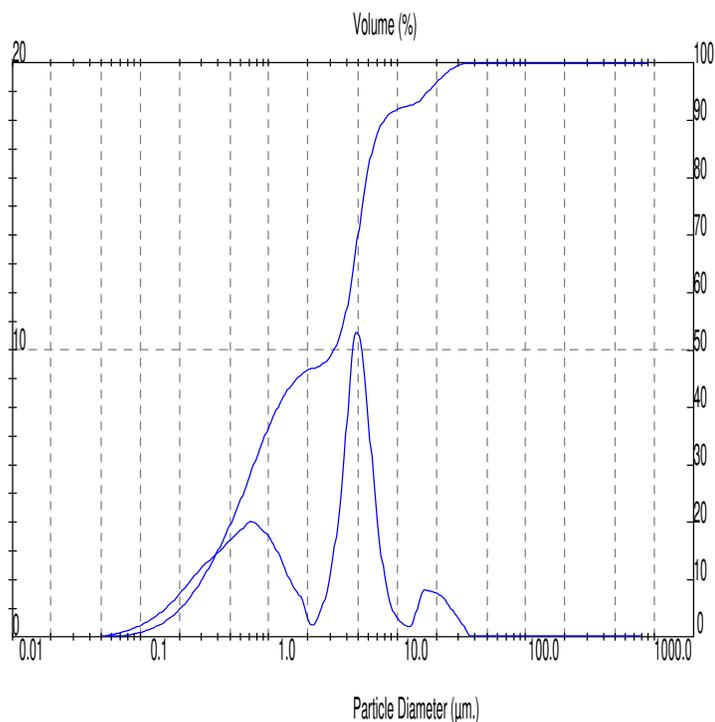


Figura 31 - Distribuição granulométrica da mistura

ID: E-ICP R1		Run No: 4		Measured: 14/3/2011 09:42			
File: 140311~2		Rec. No: 4		Analysed: 14/3/2011 09:42			
Path: C:\SIZERS\ANALISES\				Source: Analysed			
Range: 300RF mm		Beam: 2.40 mm		Sampler: MS11			
Presentation: 3CHD		Analysis: Polydispersa		Obs: 19.5 %			
Modifications: None				Residual: 4.635 %			
Conc. = 0.0057 %Vol		Density = 1.000 g/cm ³		S.S.A. = 7.5111 m ² /g			
Distribution: Volume		D[4, 3] = 1.20 µm		D[3, 2] = 0.80 µm			
D(v, 0.1) = 0.30 µm		D(v, 0.5) = 3.21 µm		D(v, 0.9) = 7.84 µm			
Span = 2.353E+00		Uniformity = 1.054E+00					
Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%	Size (µm)	Volume Under%
0.05	0.00	0.67	26.61	5.00	91.40	120.67	100.00
0.06	0.05	0.78	30.63	10.48	92.13	140.68	100.00
0.07	0.16	0.91	34.46	12.21	92.67	163.77	100.00
0.08	0.35	1.06	37.97	14.72	93.06	190.60	100.00
0.09	0.62	1.24	41.01	16.57	94.55	222.28	100.00
0.11	1.03	1.44	43.40	19.31	96.15	258.95	100.00
0.13	1.59	1.60	45.10	22.49	97.65	301.60	100.00
0.15	2.34	1.95	46.41	26.20	98.85	351.46	100.00
0.17	3.35	2.28	46.87	30.63	99.64	409.45	100.00
0.20	4.64	2.65	47.66	35.66	100.00	477.01	100.00
0.23	6.27	3.09	49.34	41.43	100.00	555.71	100.00
0.27	8.27	3.60	52.83	48.27	100.00	647.41	100.00
0.31	10.61	4.19	59.19	56.23	100.00	754.23	100.00
0.36	13.25	4.88	69.36	65.51	100.00	878.67	100.00
0.42	16.15	5.69	79.27	76.32	100.00		
0.49	19.31	6.63	86.14	88.91	100.00		
0.58	22.81	7.72	89.77	103.58	100.00		

Figura 32 - Resultados da distribuição granulométrica da mistura de β -tcp com ligantes.

4.7.b. Microscopia eletrônica de varredura do composto obtida

Uma boa caracterização do material particulado pode ser obtida com a visualização da morfologia das partículas através de microscopia eletrônica de varredura. Nestas visualizações reproduzidas nas figuras 33, 34 e 35 observa-se um pó composto de grânulos esféricos e homogêneos. Embora o pó original do equipamento 3D Printer mostre que formato regular de partícula não seja essencial, o formato esférico e homogêneo é bastante desejável. O formato esférico confere boa fluidez e boa capacidade de compactação.

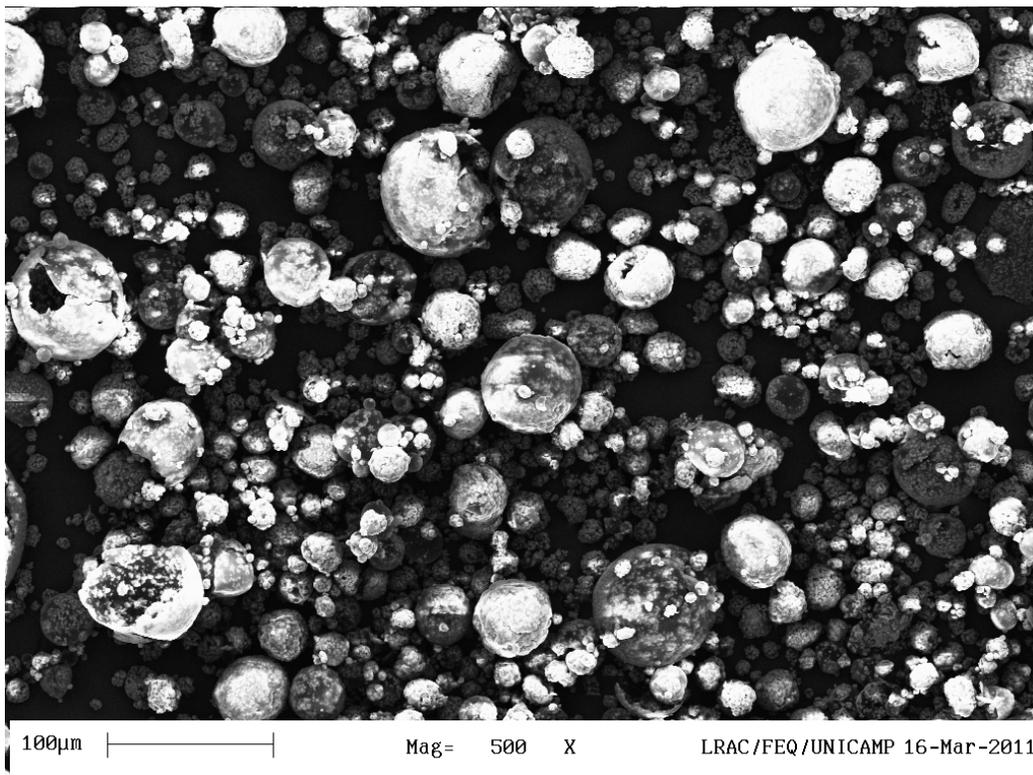


Figura 33 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó obtido, aumento menor

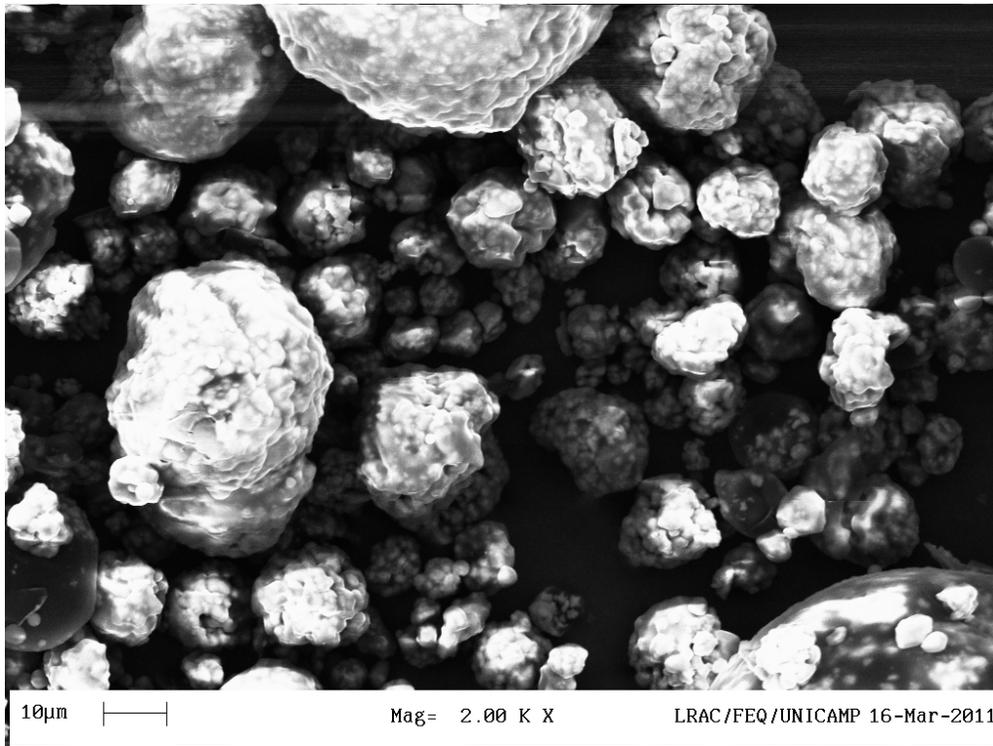


Figura 34 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó obtido, aumento intermediário

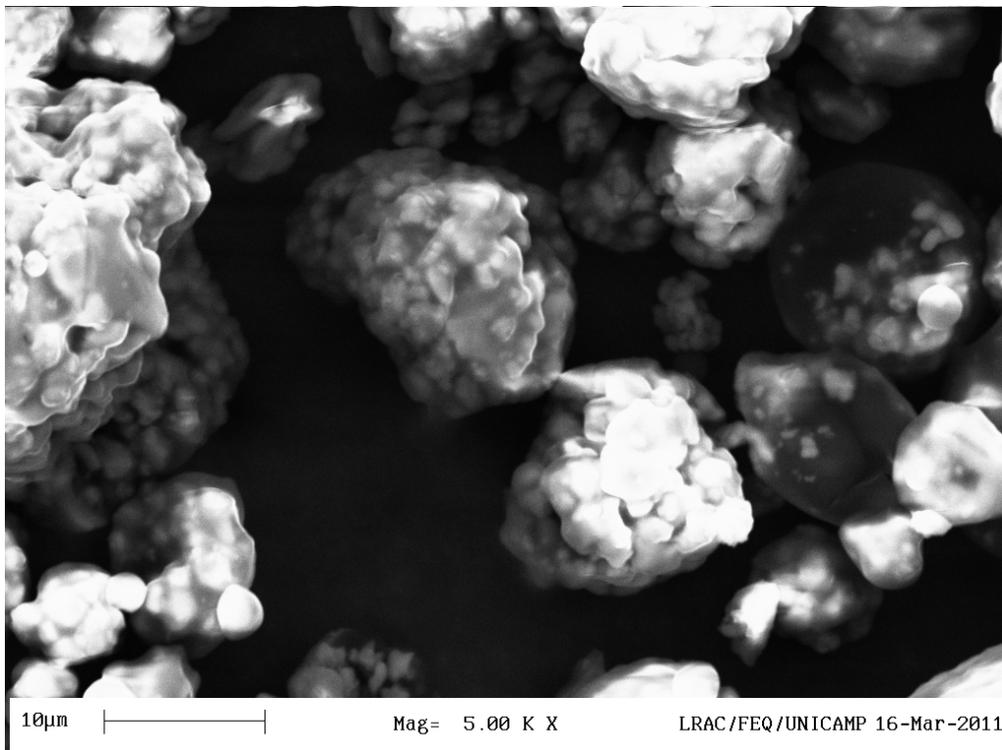


Figura 35 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó obtido, aumento maior

Uma observação destas imagens de microscopia eletrônica revela que os grânulos não estão tão pequenos como a análise de distribuição granulométrica da seção anterior revelou. Ainda assim as partículas visualmente possuem em sua maioria entre 10 e 30 μm de diâmetro o que é bastante satisfatório, estando abaixo dos 70 μm inicialmente estipulados. Esta diferença entre as duas análises revela uma possível desassociação dos grânulos do composto durante o ensaio de distribuição granulométrica. Neste ensaio, o material particulado é diluído, e, as forças de ligação que mantêm os grânulos íntegros são de natureza física apenas.

4.8 Resultados da prototipagem rápida do composto

Algumas peças experimentais foram obtidas através da nova técnica de prototipagem rápida que utiliza um novo composto. O material desenvolvido de beta fosfato tricálcico com ligantes. A seguir as imagens mostram o aspecto das peças construídas. As peças obtidas a partir do material granulado manualmente mostram que a técnica de prototipagem é viável. Embora a qualidade dimensional e superficial ainda estejam baixas, um refinamento do processo de produção do material deve garantir a melhora do resultado.

As imagens a seguir (figura 36) mostram as peças obtidas por prototipagem rápida com o material granulado pelo processo manual. Observa-se uma baixa qualidade dimensional e superficial no entanto, observa-se também a habilidade de o material se agregar seletivamente com a presença de água e manter a forma após secagem.



Figura 36 – Corpos de prova experimentais obtidos por prototipagem com a mistura feita pelo processo manual

As peças observadas na figura 37 obtidas por prototipagem rápida a partir do material secado e granulado pelo spray dryer apresentaram uma qualidade dimensional superior ao caso anterior. Este fato se explica pela melhor qualidade do material obtido com o processo de *spray-drying*. Neste último caso o grânulo uniforme de dimensões reduzidas e formato esférico permite um processo de prototipagem muito mais eficaz. As peças a serem produzidas, neste caso, eram em formato de cubo e uma réplica do osso cômulo em escala de 75%.



Figura 37 - Corpos de prova obtidos por prototipagem rápida do material obtido pelo spray dryer

Nas figuras 38 e 39 observam-se os produtos prototipados após granulação e secagem no *spray-dryer* antes e após a sinterização. Pode-se constatar uma retração nos corpos de prova sinterizados em relação aos não sinterizados, além de uma mudança de coloração.



Figura 38 - Corpos de prova prototipados, sinterizado (abaixo) e não sinterizado (acima).



Figura 39 - Corpos de prova prototipados, sinterizado (esquerda) e não sinterizado (direita).

4.9 Microscopia óptica de amostras de liga de titânio revestidas com β -TCP

As figuras 40, 41 e 42 apresentam imagens observadas por microscopia óptica no equipamento lupa Olympus Highlight 2000 dos scaffolds de liga de titânio revestidas com β -TCP pela técnica *Sputtering*.

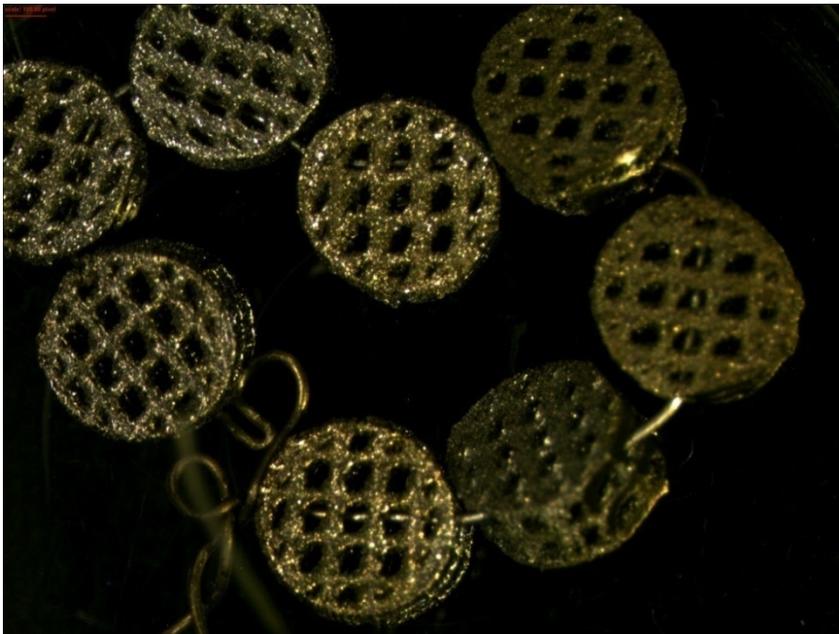


Figura 40 – Imagem obtida por microscopia óptica de scaffolds de Ti prototipados e recobertos por β -TCP, aumento menor (6,7x).



Figura 41 –Imagem obtida por microscopia óptica de scaffolds de Ti prototipados e recobertos por β -TCP, aumento intermediário (10x).

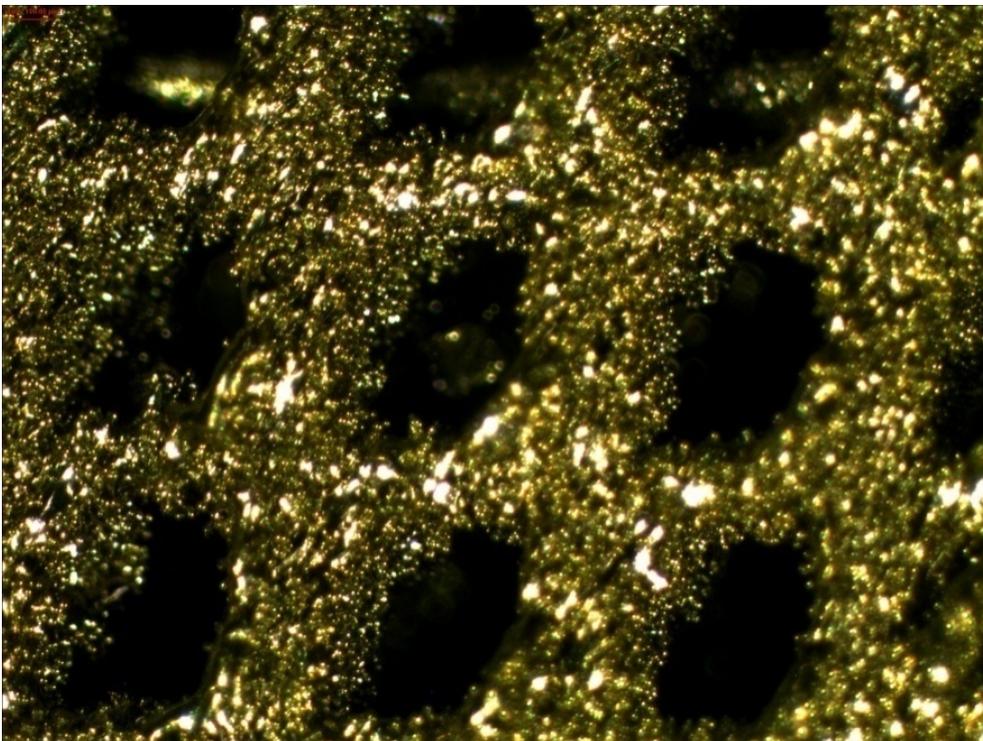


Figura 42 – Imagem obtida por microscopia óptica de scaffolds de Ti prototipados e recobertos por β -TCP, aumento maior (40x).

4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 43 a 45 apresentam imagens obtidas por MEV de scaffolds de titânio recobertas por β -TCP por sputtering.

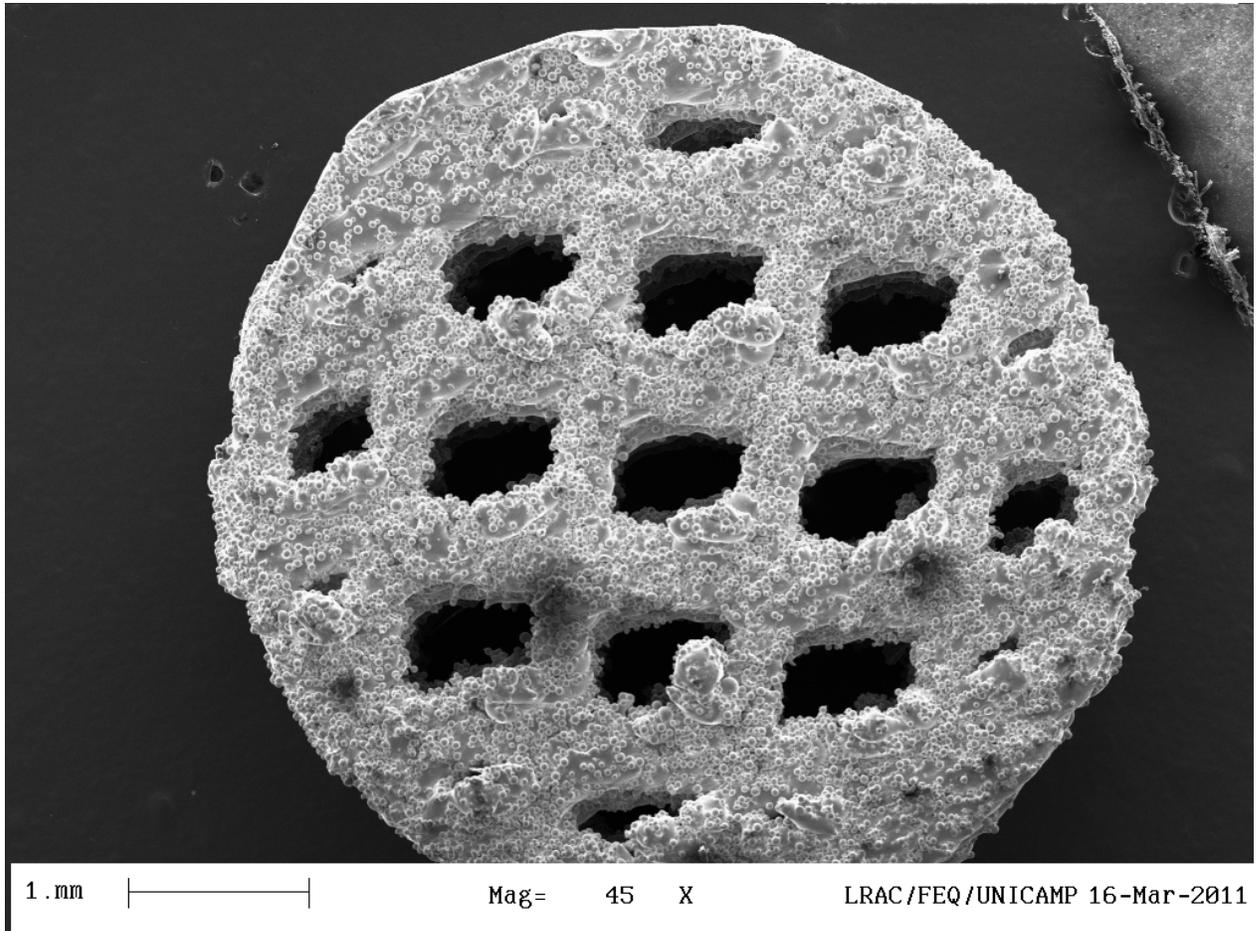


Figura 43 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de titânio prototipado e recoberto por β -TCP.

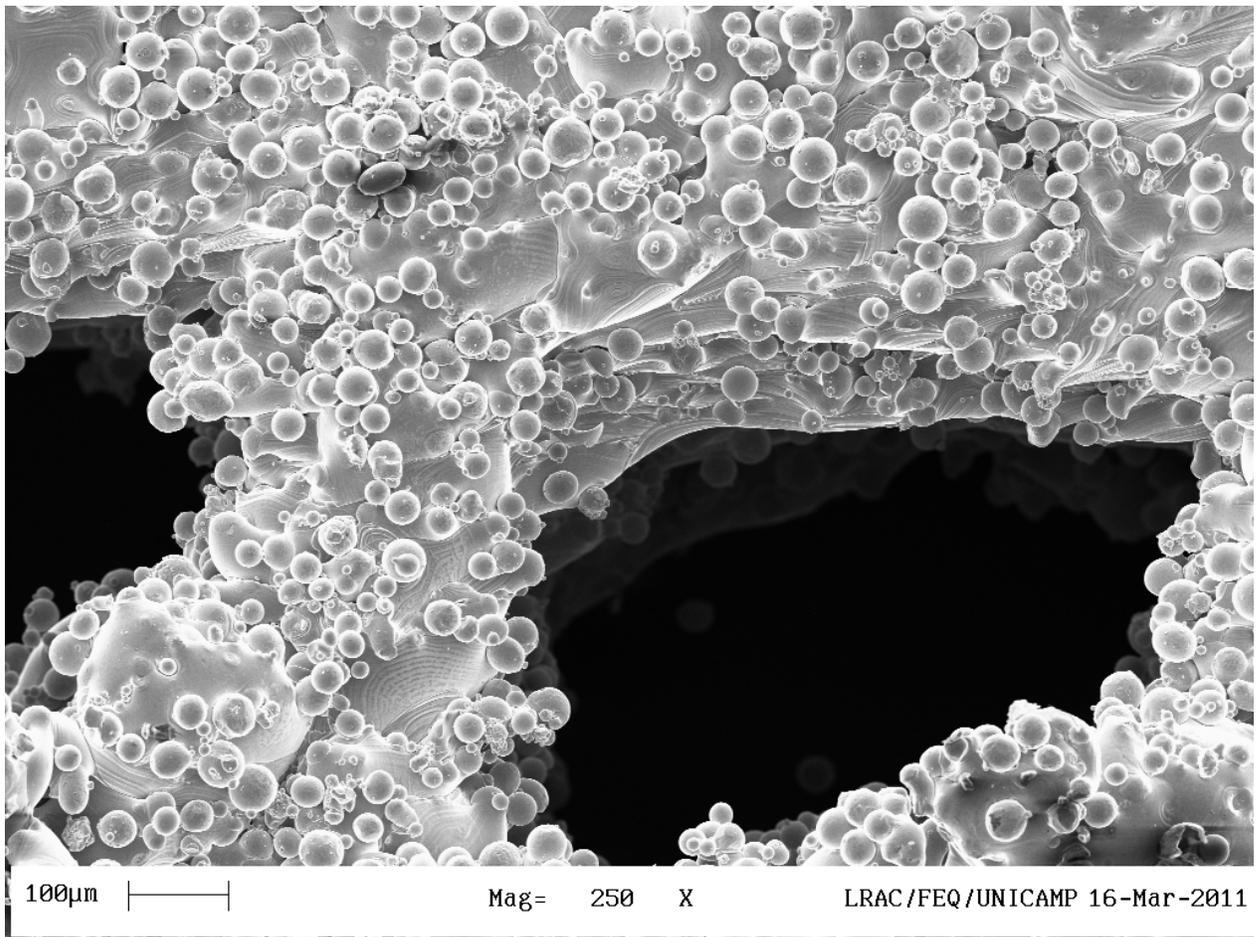


Figura 44 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de titânio prototipado e recoberto por β -TCP.

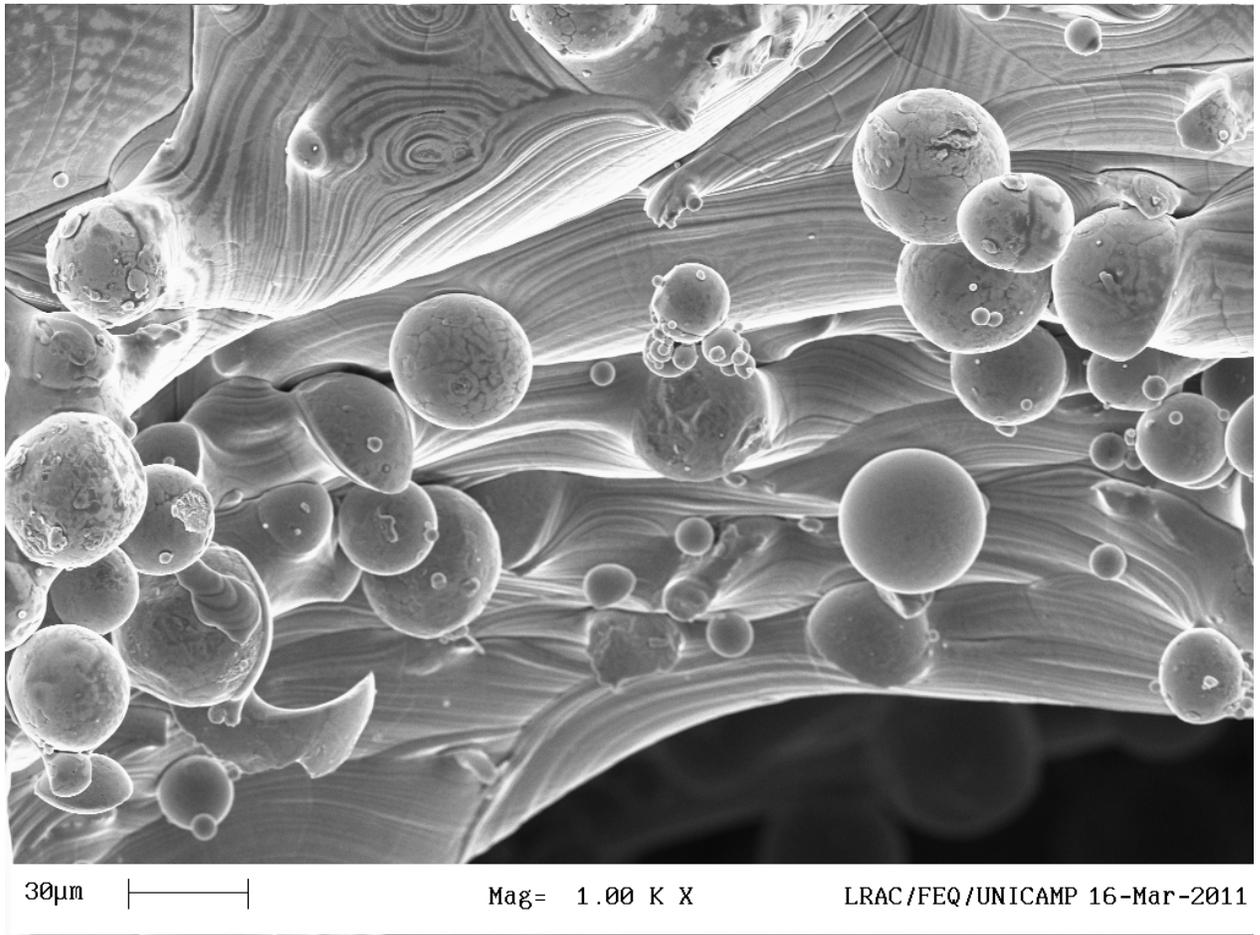


Figura 45 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de titânio prototipado e recoberto por β -TCP.

4.11 Discussão dos resultados

O método adotado para a síntese do β -TCP foi adequado, observou-se pela difração de raios-X, que o produto obtido foi β -TCP, sem contaminantes.

A metodologia utilizada para a obtenção de amostras de formatos simples como pequenos discos ou pequenos paralelepípedos, utilizando a prensagem convencional seguida pela sinterização, mostrou-se simples e adequada para alguns casos clínicos como preenchimento de pequenos furos para casos de pacientes com edema cerebral. As vezes o material ósseo removido é danificado e o crescimento ósseo normal não preenche totalmente o espaço vazio, fazendo-se necessário o preenchimento com biomaterial.

Outros casos clínicos: necessidades de calços em cirurgias de quadril (revisões), portanto formato de paralelepípedo são necessários.

Para a prototipagem rápida por impressão tridimensional, o caso manual serviu para o estudo das proporções adequadas entre os aditivos e o β -TCP. A morfologia dos grânulos mostrou-se irregular e com grânulos pontiagudos. As peças prototipadas com esse material não tiveram boa qualidade.

Já os grânulos do composto de β -TCP para prototipagem, obtidos com auxílio do *spray-dryer*, mostraram-se bem arredondados e regulares. O pó produzido apresentou as características desejadas citadas na seção 3.3 tais como tamanho de partícula médio menor do que $70\mu\text{m}$, formato esférico do grânulo, alta capacidade de empacotamento e fluidez, e principalmente, a capacidade de aglutinação localizada. Como consequência, os produtos prototipados (cubos e côndilos) ficaram com boa aparência, antes e depois da sinterização. O tempo deixado no patamar de sinterização (5 horas a 1200°C) não foi suficiente para a completa densificação desta biocerâmica. Um tempo maior promoveria uma densificação maior, porém, acredita-se que se a peça estiver muito densa, será difícil o preenchimento ósseo das regiões adjacentes da peça quando implantadas.

Para a amostra do caso III, o recobrimento por PVD foi bem satisfatório. Esse tipo de amostra poderia ser aplicada, por exemplo, em situações em que ocorreriam escorregamento dos implantes de titânio (conforme figura 19). O revestimento de β -TCP pode promover uma melhor osteointegração.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

O método de síntese utilizado foi adequado e permitiu a obtenção da biocerâmica β -TCP sem contaminantes.

Amostras de formatos simples como discos ou paralelepípedos podem ser preparadas com β -TCP, utilizando-se técnicas cerâmicas convencionais, como prensagem uniaxial e sinterização. A preparação manual do composto (grânulos com aditivos) serviu para determinar as proporções ideais dos ligantes e provar a possibilidade de prototipagem pelo equipamento 3D printer.

Amostras de formatos complexos foram preparadas satisfatoriamente com a técnica de impressão tridimensional com o composto preparado pela técnica de *spray-drying*.

A composição e o processamento desenvolvido para obtenção do composto de β -TCP para prototipagem rápida foram bem sucedidos.

A técnica de deposição física a partir da fase vapor (PVD) mostrou-se adequada para recobrir superfícies finas de titânio com camada fina de material cerâmico β -TCP. Esta técnica teoricamente pode ser estendida para outros metais e outras cerâmicas. O acréscimo da camada de biocerâmica à superfície metálica pode promover aumento de osteointegração de implantes em regiões delicadas e evitar escorregamento da prótese.

O processo de prototipagem de liga de titânio pela técnica de sinterização a laser direta de metal (DMLS) e posterior recobrimento com β -TCP por PVD, pode ser um caminho viável de se produzir implantes personalizados.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para continuidade deste trabalho, algumas sugestões estão indicadas:

- Determinação dos parâmetros ideais de sinterização
- Ensaio in vitro e in vivo das amostras III (scaffold de Ti revestidas com β -TCP)
- Estudos da sinterização do β -TCP, variando-se a temperatura e o tempo e acompanhando com ceramografia. Prototipagem de peças de β -TCP de maiores dimensões.
- Preparar outras biocerâmicas como hidroxiapatita para prototipagem por impressão tridimensional.
- Avaliação do revestimento de β -TCP sobre liga de titânio pela técnica de SAXS (espalhamento de raios-X de baixo ângulo).

Referências bibliográficas

AZA, Piedad, AZA, Salvador, **Biocerâmicas**, Biomateriales, 2004

CARDOSO, H.A.I. **Cimento de Alfa-TCP com diferentes aditivos : cinética da reação de cura, propriedades mecânicas e avaliação da citotoxicidade**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2010, Dissertação (Mestrado).

CARRODÉGUAS, R.G.; AZA, A.H; TURRILAS, X.; PENA, P.; AZA, S. **New Approach to the β - α polymorphic transformation in magnesium- substituted tricalcium phosphate and its practical implications**, Journal of the American Ceramic Society, v. 91, no. 4, 2008.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant; **Ceramic Material**. New York, ed. Springer, 2007. 716p.

CHUMNANKLANG, R. et al, **Freeform fabrication of hydroxyapatite via three dimensional printing**, National Metal and materials Technology Center, Thailand, 2005.

DELL'URSO, P. S. et al. **Custom cranioplasty using stereolithography and acrylic**, British Journal of Plastic Surgery, 53: 200-204, 2000.

DOROZHKI, S. V. **Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine**; Materials, 2: 399-498, 2009.

ESPERTO, L.; OSÓRIO, A. **Rapid Tooling, Sinterização Directa Por Laser de Metais**; Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões, Mecânica Experimental, 15: 117-124, 2008.

GOMIDE, R. B. **Fabricação de componentes injetados em insertos produzidos por estereolitografia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

GOUVEIA, M.F. **Aplicação da Prototipagem Rápida no Planejamento de Cirurgias Craniofaciais**, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2009, Tese (Doutorado).

HENCH, L. L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**; World Scientific Publishing Co, 1993.

ISO 10993: 1993 - Biological evaluation of medical devices.

JARDINI, A. L. ; WAGNER, P. R. ; IERARDI, M. C. F. ; KIEL, A. ; SCARPARO, M.A. F. **Optical and thermal parameters characterization in CO2 laser application in thermosensitive resins using stereolithography processes**, Revista Brasileira de Ciências Mecânicas, v. XX (2), p. 146-154, 1998.

JINLONG, N; ZHENXI, Z; DAZONG, J; **Investigation of Phase Evolution During Thermochemical Synthesis of Tricalcium Phosphate**, Journal of Materials Synthesis and Processing; Vol 9,p. 235-240, 2001.

KAWASHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O.L. **Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar**, Química Nova, 2000, 23 (4), pp. 518-522.

LEGEROS, R. **Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine**. Monographs in Oral Sciences. Vol 15 Myers H (ed). Basel: Karger, 1991.

MORAES, M. A. B. **Filmes Finos**, Apostila Didática, IFGW, UNICAMP, 181p, 1990.

MOTISUKE, M. **Síntese de Cimento Ósseo a Base de α -TCP e Estudo da Influência do Mg e do Si em Suas Propriedades Finais**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2010, Tese (Doutorado).

ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais- Fundamentos e Aplicações**, Cultura Médica, R.J., 2006, Parte I, Capítulo 3: Materiais Cerâmicos- Ciência e Aplicação como Biomateriais, pp. 59-82.

PARK, J. B., BRONZINO, J. D. **Biomaterials – Principles and applications**, Boca Raton, Ed. CRC Press LLC, 1990, 250p.

PRADO-SILVA, **Apostila de Biomateriais**, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (C BPF), Rio de Janeiro, 2003, 80 p..

RATNER, B. D., et al. 2004. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. S.l. : Academic Press, 2004.

RAVAGLIOLI, A. ; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics: materials, properties, applications**, New York, Capman&Hall, 1992.

SANTOS, L.A. **Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio Reforçado por Fibras para uso na área Médico-Odontológica**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2002, Tese (Doutorado).

SASTRE, R.; AZA, S; SAN ROMAN, J. **Biomateriales**, CYTED, Espanha, 2004, capítulo3: Biocerámicas, pp.41-64.

SILVA, D.N. **Análise do erro dimensional dos biomodelos de sinterização seletiva a laser (SLS) e de impressão tridimensional (3DP) a partir de imagens de tomografia computadorizada, na reprodução da anatomia craniomaxilar: estudo in vitro**, 2005, 109p.;

Tese (Doutorado em Cirurgia e Traumatologia Craniomaxilar), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SILVA, J. V. L., GOUVEIA, M. F., SANTA BÁRBARA, A., MARCELO C. REIS, C. A. C. ZAVAGLIA. **Aplicación del prototipaje al tratamiento de defectos cráneo faciales**, Revista CENIC Ciências Biológicas, v.37, n. 3, p.214-218, 2006.

WILLIAMS, D.F. – **Definitions in Biomaterials**, Progress in Biomedical Engineering, V.4, 1987.

WONG, Joyce Y.; BRONZINO, Joseph D. et al. **Biomaterials**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 277p.

ULBRICH, C.B.L. **Inspeção por digitalização em aplicações de prototipagem rápida na medicina**, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil, 2007, Tese (Doutorado).

UPCRAFT, S.; FLETCHER, R. **The rapid prototyping technologies**, Assembly automation, v. 23, n. 4, 2003, pp. 318-330.

VOLPATO, N. ET AL. **Prototipagem rápida: tecnologia e aplicações**, São Paulo, ed. Edgard Blucher, 2007.

VANDERSCHOOT, P. **Treatment Options and Development of a Vertebral Replacement Implant**. Leuven: Universidade Católica de Leuven, Holanda, 2002, Tese (Doutorado).