

Aline dos Santos da Silva

**SINTERIZAÇÃO SELETIVA A LASER DE
BIOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO
PESO MOLECULAR/FOSFATO DE CÁLCIO PARA
APLICAÇÕES EM ENGENHARIA DE TECIDOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Prof. Dr. Gean Salmoria

Florianópolis
2018

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

Da Silva, Aline dos Santos

Sinterização seletiva a laser de biocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular/fosfato de cálcio para aplicações em engenharia de tecidos / Aline dos Santos da Silva ; orientador, Dachamir Hotza ; coorientador, Gean Salmoria, Florianópolis, 2018.

92 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia de Tecidos. 3. *Scaffolds*. 4. Manufatura Aditiva. 5. Fosfato de Cálcio. I. Hotza, Dachamir. II. Salmoria, Gean. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Sinterização Seletiva a Laser de Biocompósitos de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular/Fosfato de Cálcio para Aplicações em Engenharia de Tecidos

por

Aline dos Santos da Silva

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, na área de concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador

Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria
Coorientador

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Dr. Steferson LuizStares

Florianópolis, 9 de março de 2018.

Este trabalho é dedicado aos
meus pais, por sempre estarem
presentes em todos os momentos
da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dachamir Hotza e Gean Salmoria, por terem aceitado o desafio de orientar e contribuir com esse trabalho.

A empresa Alkimat, por ter cedido o equipamento para o ensaio.

A empresa SulGesso, pela oportunidade e o incentivo.

Ao meu noivo Flávio, pelas palavras de apoio e incentivo.

Aos meus pais, por sempre abraçarem os meus sonhos e estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

A Lya Piaia, por acompanhar e acreditar no meu trabalho, e principalmente pela amizade e companheirismo ao longo desta etapa.

Aos amigos e parentes, pela confiança e apoio em todos os momentos difíceis nesse período.

Agradeço a Deus por sempre iluminar o meu caminho e guiar os meus passos.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, ao Ministério da Educação – CAPES, pelo apoio financeiro durante esse trabalho.

Não importa o tamanho da montanha,
ela nunca poderá tapar o sol.
(provérbio chinês)

RESUMO

Estruturas conhecidas como *scaffolds* podem ser fabricadas por diferentes técnicas de Manufatura Aditiva utilizando diversas matérias-primas, tais como polímeros sintéticos e naturais, bem como materiais inorgânicos. Para melhorar a bioatividade de compósitos de matriz polimérica, biocerâmicos podem ser incorporados nos *scaffolds*. Neste trabalho, empregou-se a sinterização seletiva a laser (SLS) para fabricar compósitos de matriz de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) com 5 ou 10% em peso de fosfato de cálcio monobásico mono-hidratado (CPMM) adicionado para regeneração do tecido ósseo. A gama de valores de porosidade obtidos para os *scaffolds* foi de 60 a 90% e a faixa de tamanho de poro observada por MEV foi de 20 a 100 μm . A tensão máxima de ruptura foi altamente dependente da porosidade, que por sua vez foi diretamente proporcional a quantidades crescentes de CPMM adicionado ao PEUAPM.

Palavras-chave: Engenharia de Tecidos; *Scaffolds*; Manufatura Aditiva; SLS; Fosfato de Cálcio; PEUAPM.

ABSTRACT

Scaffolds can be manufactured by different Additive Manufacturing techniques using diverse raw materials such as synthetic and natural polymers as well as inorganic materials. To improve the bioactivity of polymer matrix composites, nanostructured bioceramics may be incorporated into the scaffolds. In this work, selective laser sintering (SLS) was applied to manufacture a composite with a matrix of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) with 5 or 10 wt% added calcium phosphate monobasic monohydrate (CPMM) for bone tissue regeneration. The range of porosity values obtained for the scaffolds was 60 to 90%, and the pore size range observed by SEM was 20 to 100 μm . The ultimate strength was highly dependent on porosity, which was directly proportional to increasing amounts of CPMM added to UHMWPE.

Keywords: Tissue Engineering; *Scaffolds*; Additive Manufacturing; SLS; Calcium Phosphate; UHMWPE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sequência básica de fabricação por AM.	25
Figura 2 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização.	28
Figura 3 - Etapas da sinterização no estado sólido: (a) partículas soltas, (b) formação de <i>necks</i> , (c) estágio intermediário e (d) estágio final.	29
Figura 4 - Aspectos da coalescência de polímeros: (a) contato entre as partículas, (b) crescimento do contato e (c) equilíbrio das propriedades das partículas nos pontos de contato.	30
Figura 5 - Esquema de um sistema de sinterização seletiva a laser, SLS. .	31
Figura 6 - Superfície de fratura dos corpos de prova de policarbonato sinterizado sob diferentes densidades de energia: (a) 0,0036; (b) 0,007; (c) 0,094 e (d) 0,12 J/mm ²	33
Figura 7 - Relação da densidade de empacotamento e forma da partícula.	34
Figura 8 - Variação da densidade em função do tamanho de partícula.	35
Figura 9 - Efeito do tamanho das partículas sobre a temperatura máxima na camada de pó.	35
Figura 10 - Esquema mostrando a influência dos principais parâmetros de construção via SLS.	36
Figura 11 - Representação dos ossos cortical (compacto) e trabecular (esponjoso).	40
Figura 12 - Utilização de polímeros na engenharia de tecidos.	41
Figura 13 – Estrutura química do polietileno.	42
Figura 14 - Isotherma de solubilidade mostrando log[Ca] e pH de diferentes tipos de fosfato.	49
Figura 15 - Representação gráfica das propriedades de um componente de titânio e hidroxiapatita com FGM.	50
Figura 16 - Modelo CAD para fabricação dos corpos de prova.	51
Figura 17 – Microfotografia (MEV) de PEUAPM sinterizado a 110°C.	55
Figura 18 - Amostra de PEUAPM puro com potência de 40 W (30 mm x 5 mm x 4 mm).	55
Figura 19 – Vista frontal do equipamento de SLS (LaserFunde, Alkimat).	56
Figura 20 - Plataforma de alimentação (à direita) e a plataforma de construção (à esquerda) do equipamento SLS.	57
Figura 21 - Controlador de temperatura da plataforma de fabricação do SLS.	57
Figura 22 - Software utilizado para impressão (LaserFunde, Alkimat).	58
Figura 23 - Distribuição granulométrica: (a) CPMM; (b) PEUAPM.	61
Figura 24 - Influência do tamanho de partícula do PEUAPM.	62
Figura 25 – Imagem obtida por MEV para CPMM.	63
Figura 26 – Imagem obtida por MEV para PEUAPM puro.	63
Figura 27 – Espectro de FTIR para PEUAPM puro.	64
Figura 28 – Termograma de DSC para PEUAPM puro.	65

Figura 29 - Morfologia de PEUAPM em diferentes temperaturas de sinterização: (a) 90 °C (b) 110 °C.	65
Figura 30 - Influência da velocidade na tensão máxima de PEUAPM.	66
Figura 31 – Imagem obtida por MEV do PEUAPM (UHPE), 95% PEUAPM/ 5% fosfato de cálcio (PEUAPM5), 90% PEUAPM/ 10% fosfato de cálcio (PEUAPM10). Escala: 30x - 2 mm (a, d, g); 100x - 1 mm (b, e, h); 200x - 500 µm (c, f, i).	67
Figura 32 – Espectro de FTIR para UHPE, PEUAPM5 e PEUAPM10 na faixa de 4000 a 600 cm ⁻¹	68
Figura 33 – Termogramas de DSC para as amostras de UHPE, PEUAPM5 e PEUAPM10.	69
Figura 34 – Porosidade aparente das amostras de UHPE, PEUAPM5 e PEUAPM10.	70
Figura 35 – Resistência à flexão de UHPE, PEUAPM5 e PEUAPM10.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos processos de MA com base no estado inicial da matéria-prima.	26
Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do PEAD e PEUAPM.	43
Tabela 3 - Módulo de elasticidade e resistência a tração dos diferentes tipos de materiais.	44
Tabela 4 - Dados de ensaio de flexão para o polietileno.	44
Tabela 5 - Propriedades dos fosfatos de cálcio.	48
Tabela 6 - Parâmetros de processos utilizados.	56
Tabela 7 - Resultados da análise de fluidez dos pós.	62
Tabela 8 - Dados de calor de fusão e grau de cristalinidade do PEUAPM.	69
Tabela 9 - Análise de resistência à flexão de PEUAPM, PEUAPM5 e PEUAPM10.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 3DP – *Three Dimensional Printing* (impressão tridimensional)
AM – *Additive Manufacturing* (manufatura aditiva)
CAD – *Computer Aided Design* (projeto auxiliado por computador)
CAM – *Computer Aided Manufacturing* (fabricação auxiliada por computador)
CPMM – *Calcium Phosphate Monobasic Monohydrate* (fosfato de cálcio monobásico mono-hidratado)
DMA – *Dynamical-Mechanical Analysis* (análise dinâmico-mecânica)
DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetria de varredura diferencial)
ET – Engenharia de Tecido
FDM – *Fused Deposition Modeling* (modelagem por fusão e deposição) FGM – *Functionally Graded Materials* (materiais com gradiente funcional)
HAP – Hidroxiapatita
HDPE ou PEAD – *High Density Polyethylene* (polietileno de alta densidade)
LABMAT – Laboratório Interdisciplinar de Materiais
LOM – *Laminated Object Manufacturing* (manufatura de objetos laminados)
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MJT – *Multi Jet Modeling* (impressão por jatos múltiplos)
NIMMA – Núcleo de Inovação em Moldagem e Manufatura Aditiva
PE – Polietileno
RP – *Rapid Prototyping* (prototipagem rápida)
SFF – *Solid Freeform Fabrication* (fabricação livre de forma)
SL, STL – *Stereolithography* (estereolitografia)
SLS – *Selective Laser Sintering* (sinterização seletiva a laser)
TE – *Tissue Engineering* (Engenharia de Tecido)
T_g – *Glass Transition Temperature* (temperatura de transição vítrea)
T_m – *Melting Temperature* (temperatura de fusão)
PEUAPM, PEUAPM ou PEUAPM – *Ultra High Molecular Weight Polyethylene* (polietileno de ultra alto peso molecular)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	23
1.2 OBJETIVOS	25
1.2.1 Objetivo geral	25
1.1.2 Objetivos específicos	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1 MANUFATURA ADITIVA	27
2.2 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	29
2.2.1 Sinterização de materiais poliméricos	31
2.2.2 Sinterização Seletiva a Laser (SLS)	32
2.2.3 Principais parâmetros do processo de SLS	34
2.3 ENGENHARIA DE TECIDOS.....	38
2.3.1 Estrutura do osso	40
2.3.2 Materiais usados em Engenharia de Tecidos	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1 MATERIAIS	51
3.2 DESIGN E FABRICAÇÃO DOS SCAFFOLDS	51
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL E PRODUÇÃO DOS SCAFFOLDS	52
3.3.1 Distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
3.3.2 Propriedades mecânicas	52
3.3.3 Porosidade aparente	53
3.3.4 Espectroscopia de infravermelho	53
3.3.5 Calorimetria diferencial de varredura	43
3.3.6 Análise de fluidez	54
3.3.7 Fabricação de corpos de prova e peças com gradiente funcional	54
3.4 ANÁLISE ESTÁTISTICA	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DOS MATERIAIS	61
4.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ..	65
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
5.1 CONCLUSÕES.....	73
5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
REFERÊNCIAS	75

Apêndice 1 - Propriedades do material PEUAPM	81
Apêndice 2 - Propriedades do material CPMM	83
Apêndice 3 – Memorial de cálculo da análise estatística (Software Sisvar).....	85

1. INTRODUÇÃO

1.1. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Com o aumento da expectativa de vida, ocorre o aumento da população de idosos e conseqüentemente a frequência de doenças relacionadas à estrutura óssea. A necessidade de utilizar substituto ósseo também atinge pessoas jovens devido a acidentes automobilísticos, de trabalho, esportes entre outras causas. Essa é a motivação para pesquisadores procurarem soluções para problemas relacionados à estrutura óssea.

A maioria das regenerações de tecidos e/ou órgãos é realizada através de transplantes, os quais, no entanto, dependem da presença de um doador e de sua compatibilidade com o paciente. Outra opção é a utilização de próteses ou implantes sintéticos, prática muito utilizada em casos envolvendo tecido ósseo. Geralmente, o material utilizado é inerte, sendo sua composição diferente do tecido do ósseo, apresentando respostas diferentes às solicitações, que podem gerar dores excessivas no paciente e até mesmo a rejeição da prótese. Uma alternativa promissora para melhorar o comportamento de próteses e substitutos envolve a engenharia de tecidos, e se baseia na utilização de estruturas 3D fabricadas, as quais vão mimetizar o tecido nativo e estimular a regeneração do tecido ósseo.

A engenharia de tecidos (ET) é um campo interdisciplinar, que aplica os princípios da engenharia e as ciências da vida para o desenvolvimento de substitutos biológicos, a fim de poder melhorar, manter ou restaurar a função de um tecido (LANGER; VACANTI, 1993).

No caso da ET, uma característica muito importante é a variação de porosidade e de composição na microestrutura do tecido em questão. Um dos grandes desafios na fabricação de *scaffolds* é representar a geometria da matriz extracelular do tecido, devido a sua alta complexidade de formas e diferentes composições. Esses desafios de fabricação podem ser superados através de técnicas de Manufatura Aditiva (MA) (também conhecida como fabricação livre de forma, SFF – *Solid Freeform Fabrication*) que possibilitam uma liberdade muito grande na obtenção de formas complexas (HUTMACHER; SITTINGER; RISBUD, 2004).

Das técnicas de MA, as mais difundidas e que apresentam flexibilidade quanto aos materiais utilizados são:

- Impressão 3D (*3DP – 3D Printing*);

- Sinterização seletiva por laser (SLS – *Selective Laser Sintering*);
- Modelagem por fusão e deposição (FDM – *Fused Deposition Modeling*);

Através dessas técnicas, pode-se controlar a composição e a microestrutura de um componente visando aplicações biomédicas (TAN et al., 2003).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar a fabricação de compósitos de polietileno de peso molecular ultra alto (PEUAPM) e fosfato de cálcio com gradientes funcionais para possíveis aplicações em engenharia de tecido, através da técnica de sinterização seletiva a laser.

1.1.2 Objetivos específicos

- Investigar a processabilidade de compósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e fosfato de cálcio monobásico mono-hidratado (CPMM), processados por SLS, em função das características das partículas poliméricas, bem como da absorção de energia oriunda do laser de CO₂ pelos materiais envolvidos.
- Otimizar os parâmetros de processo em função da estrutura/propriedades desejadas.
- Caracterizar estrutural e mecanicamente os compósitos.
- Fabricar por SLS peças porosas de com gradientes funcionais ao longo de uma direção, visando aplicações na engenharia de tecido.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

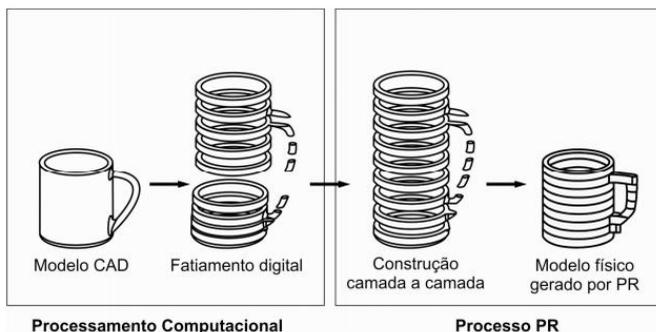
2.1. MANUFATURA ADITIVA

A técnica de fabricação por adição de camadas convencionou chamar-se de Manufatura Aditiva (MA), referida anteriormente por Prototipagem Rápida (PR) ou alternativamente por Impressão 3D. A MA consiste em um processo de fabricação através da adição sucessiva de camadas planas de material, isto é, baseado no princípio de manufatura por camada. Originalmente recebeu esse nome, pois visava auxiliar na construção de peças rápidas (protótipos) para que se tivesse uma materialização da ideia, acelerando o desenvolvimento do projeto (VOLPATO, 2007). Hoje em dia, peças ou produtos finais customizados fabricados por MA, mais que protótipos, justificam o desuso do termo PR.

O processo de MA se inicia com a criação de um modelo CAD da peça. Na etapa posterior, o modelo CAD é convertido em formato STL (de *Stereolithography* ou estereolitografia) e é definida a escala de fabricação. O modelo então é enviado para um sistema CAM, onde terá fatias paralelas entre si e perpendiculares ao eixo de construção Z para então o material ser depositado, camada a camada, formando o produto final. Após a fabricação do modelo, esse é retirado do equipamento para posterior acabamento ou pós-processamento, variando de acordo com o processo de MA e materiais utilizados (VOLPATO, 2007)(GORNI, 2001).

Apesar de existirem diversas técnicas de AM, basicamente todas elas seguem as mesmas etapas básicas, representadas na Figura 1.

Figura 1 - Sequência básica de fabricação por AM.



Fonte: Volpato, 2007.

Atualmente, existem vários processos comerciais de MA disponíveis no mercado, podendo-se citar os seguintes como os mais utilizados (GIBSON; SHI, 1997a): Estereolitografia (SL - *Stereolithography*); Sinterização seletiva a laser (SLS - *Selective Laser Sintering*); Manufatura de Objetos Laminados (LOM - *Laminated Object Manufacturing*); Modelagem por Fusão e Deposição (FDM, *Fused Deposition Modeling*); Impressão por Jatos Múltiplos (MJT - *Multi Jet Modeling*) e Impressão 3D (*3D Printing*)

Os principais processos de AM podem ser divididos em três grupos, com base no estado inicial da matéria-prima: líquido, sólido ou pó, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos processos de MA com base no estado inicial da matéria-prima.

Líquido	Sólido	Pó
Estereolitografia (SL - <i>Stereolithography</i>)	Modelagem por Fusão e Deposição (FDM, <i>Fused Deposition Modeling</i>)	Sinterização Seletiva a Laser (SLS - <i>Selective Laser Sintering</i>)
Impressão a Jato de Tinta (IJP - <i>Ink Jet Printing</i>) da Polyjet	Manufatura de Objetos Laminados (LOM - <i>Laminated Object Manufacturing</i>)	Sinterização a Laser (LS - <i>Laser Sintering</i>) da EOSINT
IJP da In Vision	Tecnologia com Lâmina de Papel (PLT - <i>Paper Lamination Technology</i>)	Impressão 3D (3DP - <i>3-Dimensional Printing</i>)
	IJP da Thermojet	Fabricação de Forma Final a Laser (LENS - <i>Laser Engineered Net Shaping</i>)
	IJP da Benchtop	3DP da ProMetal

Fonte: (VOLPATO, 2007).

Os processos de MA, quando comparados a outros processos de fabricação, apresentam algumas vantagens e desvantagens. Como vantagens podem ser citadas: independência da complexidade geométrica de peça; um único equipamento é necessário para construir a peça; não são necessários cálculos complexos de trajetórias de ferramentas; geralmente menor tempo e custo de obtenção de protótipos;

geometria mais complexa; produção de um número maior de peças (GORNI, 2001; VOLPATO, 2007).

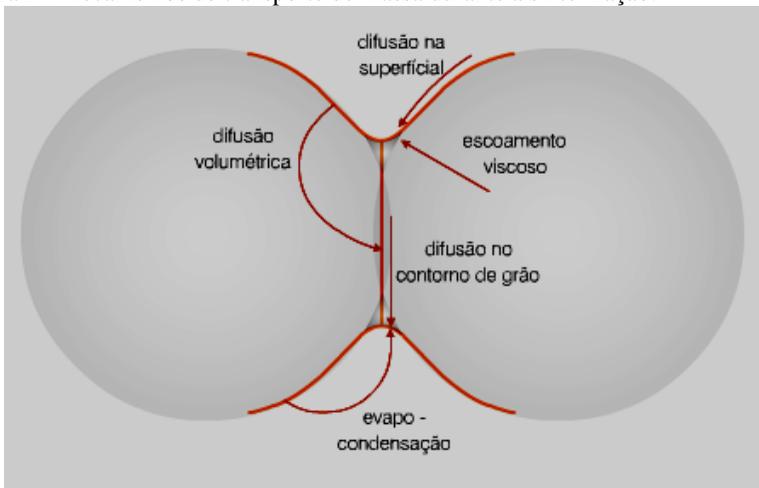
Como desvantagens podem-se citar: os materiais e suas propriedades mecânicas não são as mesmas dos metais e plásticos geralmente usados no produto final, devido à fabricação ser por camadas; a precisão e o acabamento superficial são inferiores aos das peças obtidas por usinagem; alguns processos podem ocorrer como distorções, empenamento e expansão das peças (VOLPATO, 2007).

No entanto, diversos estudos têm sido realizados para minimizar esses efeitos e diversas aplicações têm sido testadas, por exemplo, em indústria espacial, automobilística, de bioengenharia, de produtos elétricos, produtos eletrônicos, setor de joalheria, artes, arquitetura, etc (GORNI, 2001).

2.2. PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

A sinterização é o transporte de matéria ativado termicamente em uma massa de pós, tendo como resultado a diminuição da superfície específica livre pelo aumento nos contatos entre as partículas, redução do volume dos poros e alteração geométrica dos poros. Ou seja, a força motriz da sinterização é a redução da energia livre do sistema. Dessa forma, as partículas buscam se unirem em uma partícula esférica, alcançando um estado de menor energia livre (energia livre de Gibbs). Essa transferência pode ocorrer através de diferentes mecanismos, dependendo do material e da forma de sinterização. A Figura 2 mostra os possíveis mecanismos de transporte de matéria (DABBAS, 2006; GERMAN, 1994).

Figura 2 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização.

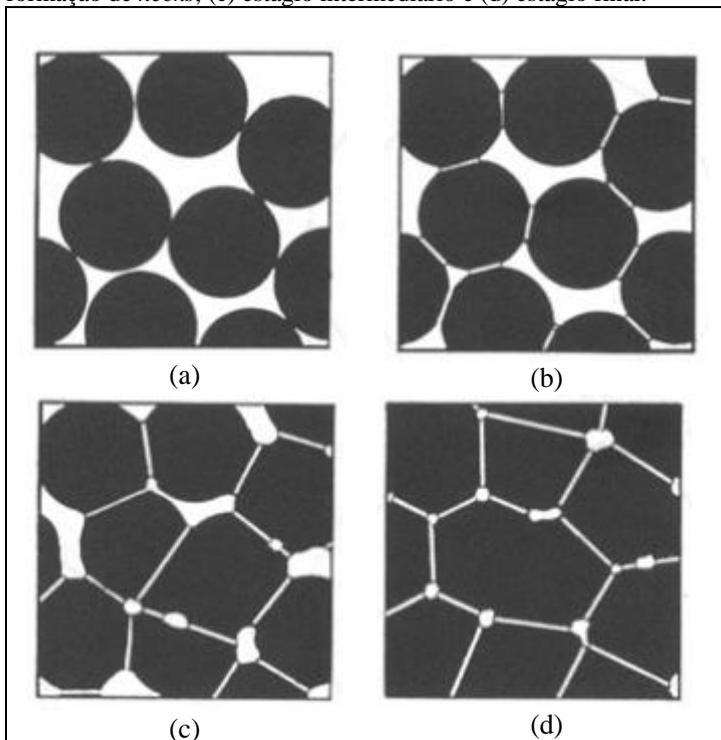


Fonte: (CETEC, 2005).

O termo sinterização é utilizado para descrever a coalescência de uma partícula sólida em pó (metal, cerâmica ou polímero) a uma temperatura elevada. É possível identificar as seguintes fases na sinterização no estado sólido:

- Formação de pescoços (*necks*) e aumento do contato entre as partículas (Figura 3 (b));
- Densificação, onde os pontos de contatos aumentam e a porosidade diminui, (Figura 3 (c));
- Arredondamento dos poros e isolamento (Figura 3 (d));

Figura 3 - Etapas da sinterização no estado sólido: (a) partículas soltas, (b) formação de *necks*, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.



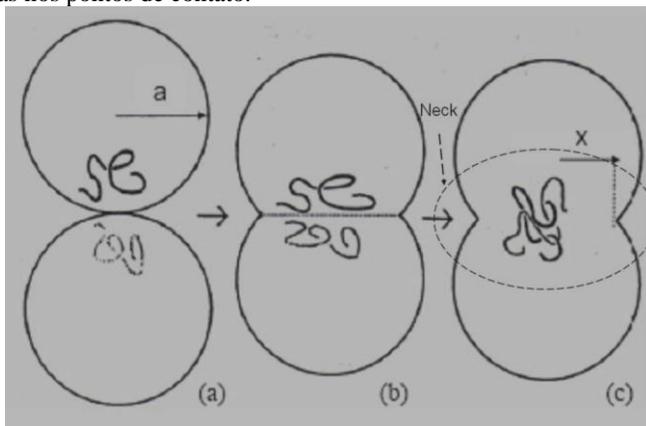
Fonte: (LEE; RAINFORTH, 1994).

2.2.1. Sinterização de materiais poliméricos

A sinterização de polímeros também é chamada de coalescência. Segundo Narkis e Rosenzweig (1995), a coalescência descreve a formação de um corpo uniforme e homogêneo pela união de pequenas partículas do mesmo material (ROSENZWEIG, 1997).

A coalescência ocorre por crescimento e o equilíbrio das propriedades das partículas dentro destes pontos de contato (Figura 4). Ocorre a formação de *necks*, relacionados com as forças que promovem o contato entre as partículas e o equilíbrio consiste em mudanças na organização molecular e nas propriedades das partículas. Esse equilíbrio é consequência de um relaxamento de tensões e da difusão das cadeias através das interfaces (ROSENZWEIG, 1997).

Figura 4 - Aspectos da coalescência de polímeros: (a) contato entre as partículas, (b) crescimento do contato e (c) equilíbrio das propriedades das partículas nos pontos de contato.



Fonte: (ROSENZWEIG, 1997)

2.2.2. Sinterização Seletiva a Laser (SLS)

A primeira máquina de Sinterização Seletiva a Laser (SLS) surgiu na Universidade do Texas em Austin em 1987 (JUSTER, 1994). A sinterização seletiva a laser é uma técnica baseada na sinterização e/ou fusão de materiais particulados (pós) através da energia fornecida por um feixe de laser. O processo de SLS segue o mesmo princípio de qualquer outro processo de MA, diferenciando-se dos demais, pois na etapa de fabricação utiliza um feixe de laser para sinterizar o pó (JACOBS; REID, 1992).

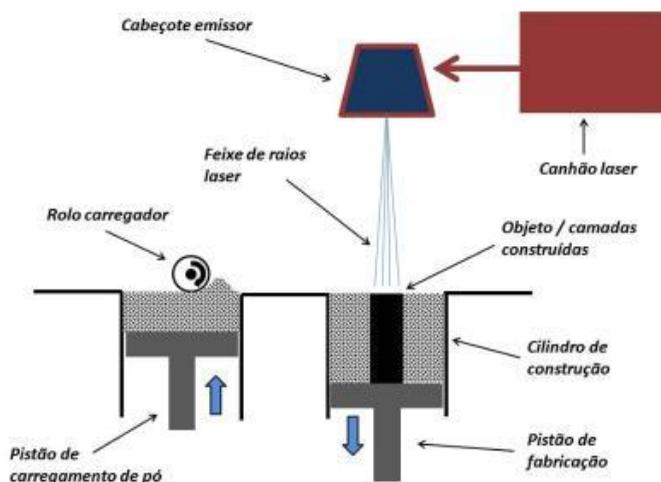
Essa tecnologia se destaca pela diversidade de materiais que podem ser utilizados, desde que sejam pós e respeitem os parâmetros do processo. Os materiais mais utilizados em SLS são o náilon, poliamida, poliamida com microesferas de vidro, elastômeros, cerâmica e metal com polímero para obtenção de peças e insertos metálicos (JACOBS; REID, 1992; VOLPATO, 2007).

As vantagens desse processo são: a capacidade de produzir objetos sem a necessidade de um suporte, dependendo do material, o processo exige pouco pós processamento, possibilidade de empilhar várias peças para a fabricação e equipamento processa vários tipos de materiais (polímeros, cerâmicas e metais). Já as desvantagens desse processo são: custo elevado do equipamento e consumo elevado de energia para sinterizar as partículas de material (VOLPATO, 2007).

O equipamento é constituído por uma câmara de construção, uma plataforma onde se deposita o pó, um sistema de deposição de pó, um canhão de laser, um sistema de deflexão do feixe do laser (espelhos galvanométricos) e um computador acoplado a este sistema (KRUTH et al., 2003).

Inicialmente, o pó é espalhado por um rolo na câmara de construção do equipamento sobre uma plataforma. A câmara é inicialmente aquecida até aproximadamente a temperatura de trabalho, que varia de acordo com o material a ser utilizado. Eventualmente, um gás inerte alimentado evita a oxidação e risco de explosão das partículas mais finas. Em seguida, com um auxílio de um sistema óptico, o pó do material é levado ao ponto de fusão pela incidência do laser, agregando-se a camada anterior formando o corpo das peças. Após isso, a plataforma de construção é deslocada para baixo, a uma distância igual à espessura da próxima camada e uma nova quantidade de material é depositada, Figura 5 (KRUTH et al., 2003).

Figura 5 - Esquema de um sistema de sinterização seletiva a laser, SLS.



Fonte: (MARTINS, 2013)

O material de suprimento fica armazenado em reservatórios laterais a câmara de construção. O pó não sinterizado pelo laser é removido ao final do processo e pode ser reutilizado. Esse material solto serve como suporte para a fabricação da peça e não necessariamente

precisa ser removido. Uma vez que o processo tenha sido concluído, e que o objeto tenha sido impresso, é deixado para esfriar no recipiente para o material em pó, antes de ser tratado (KRUTH et al., 2003).

Um dos fatores determinantes para a fabricação de um produto por SLS é a que a quantidade de energia fornecida pelo laser seja suficiente para sinterizar o pó. Os principais tipos de laser são (JACOBS; REID, 1992):

- CO₂, com comprimento de onda na faixa de 10,6 μm, com potência de 50 W, que é utilizado para materiais que requerem uma menor quantidade de energia, como polímeros e materiais orgânicos em geral.
- Nd:YAG com comprimento de onda na faixa de 1,06 μm, com potência de 500W, normalmente utilizado para metais e cerâmicas.

2.2.3. Principais parâmetros do processo de SLS

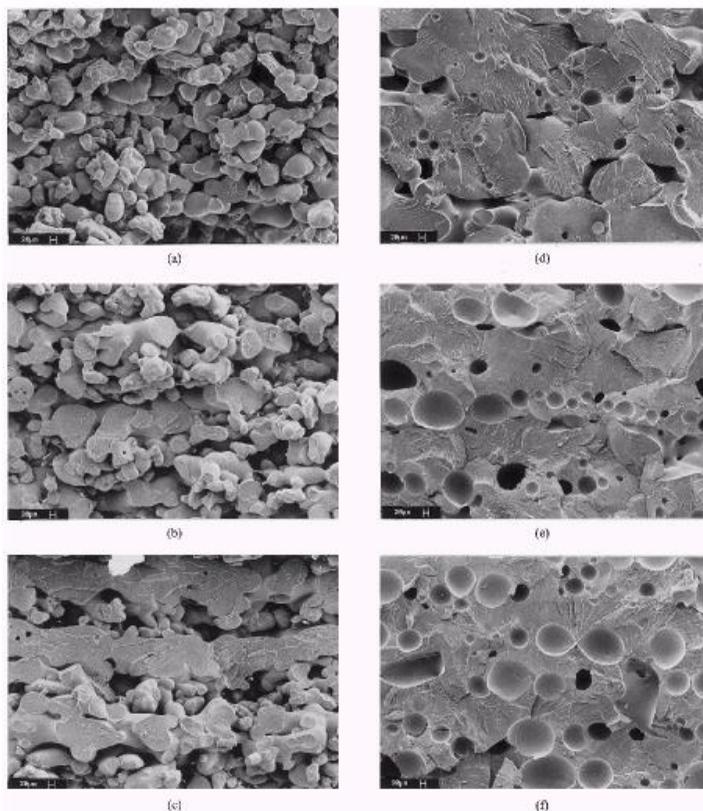
As propriedades finais das peças dependem dos parâmetros de fabricação e das características dos materiais utilizados. Entre esses, a densidade de energia, que é definida como a medida da energia fornecida por unidade de área, está diretamente ligada à potência do laser, diâmetro do feixe e velocidade de varredura (GIBSON; SHI, 1997b).

A densidade de energia é a medida de energia fornecida pelo laser por unidade de área. Esta é influenciada por três fatores: potência do laser, diâmetro do feixe e velocidade de varredura. A densidade de energia pode então ser calculada pela Eq.1, onde ρ_e (J/mm²), é a densidade de energia, P (W) é a potência do laser, v (mm/s) a velocidade de varredura e d é o diâmetro do feixe laser (mm) na superfície de pó, como observado na Equação 1 (Steen, 1991).

$$\rho_e = \frac{P}{v \cdot d} \quad \text{Eq.(1)}$$

Essa relação pode ser comprovada através de estudos, como por exemplo na sinterização do policarbonato. Neste estudo, todos os parâmetros foram mantidos constantes, apenas a densidade de energia foi variada de 0,036 a 0,12 Jmm². Através dos resultados, foi possível observar que à medida que a densidade de energia aumentou mais compacta ficaram as estruturas (HO; GIBSON; CHEUNG, 1999).

Figura 6 - Superfície de fratura dos corpos de prova de policarbonato sinterizado sob diferentes densidades de energia: (a) 0,0036; (b) 0,007; (c) 0,094 e (d) 0,12 J/mm².



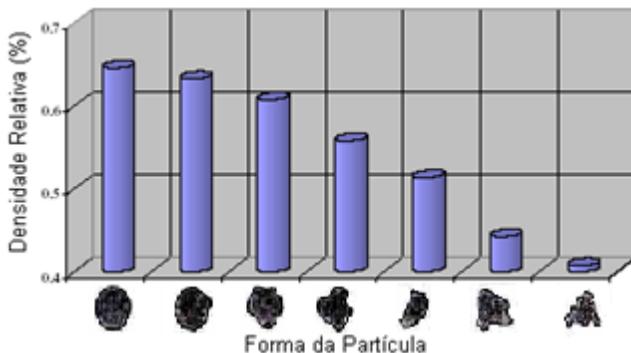
Fonte: (HO; GIBSON; CHEUNG, 1999).

Quando a densidade de energia é muito alta, ocorre a degradação do polímero. Por isso, é importante conhecer a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do material sólido (GIBSON; SHI, 1997b). A temperatura de processamento de um polímero amorfo será acima da sua T_g e a temperatura para os polímeros semicristalinos será acima da T_m (BELLEHUMEUR, 1997; HORNSBY; MAXWELL, 1992). Para polímeros semicristalinos, o pó deve ser mantido a uma temperatura de 10 a 20 °C abaixo da sua temperatura de fusão, servindo como um pré-ativador, fazendo com que o laser forneça apenas esta pequena variação de energia necessária para que ocorra a união entre as partículas (LOHFELD et al., 2007).

Outras características que influenciam no processo de sinterização são as propriedades do material a ser utilizado, como o tamanho da partícula, formato e sua distribuição granulométrica. Essas características influenciam na densidade de empacotamento e podem afetar a densidade e contração final da peça. Se a camada de pó tiver uma baixa densidade, poderá causar distorção nas peças onde haverá a necessidade de pós-processamento (GERMAN, 1994; VOLPATO, 2001).

Na Figura 7, pode se ver a influência do formato da partícula em relação à densidade de empacotamento. Observa-se que quanto mais irregular a forma da partícula, a densidade de empacotamento é menor (GERMAN, 1994).

Figura 7 - Relação da densidade de empacotamento e forma da partícula.



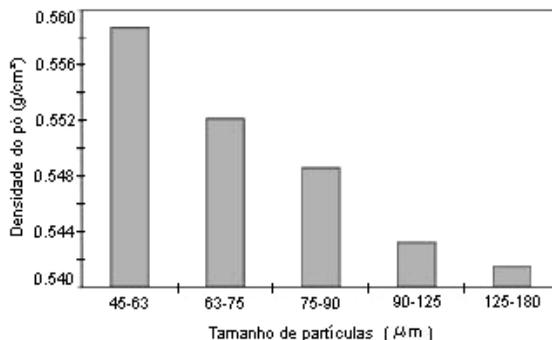
Fonte: (HO; CHEUNG; GIBSON, 2002).

Na Figura 8 pode ser observar que a densidade da camada de pó aumenta com a diminuição do tamanho de partícula (HO; CHEUNG; GIBSON, 2002).

A Figura 9 mostra que a temperatura da camada de pó aumenta com a diminuição do tamanho das partículas, pois com tamanhos de partículas menores uma maior área superficial por unidade de volume terá um contato direto maior com o feixe de laser (Figura 10) (HO; CHEUNG; GIBSON, 2002).

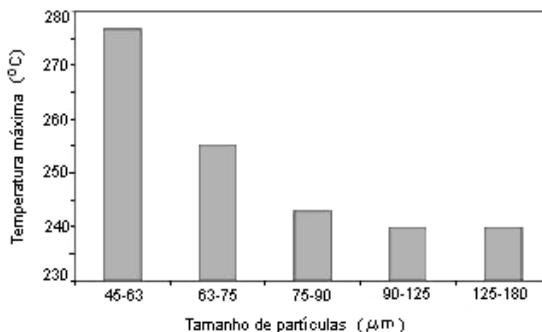
Observou-se que o tamanho das partículas afeta a densidade e a temperatura da camada de pó durante o processamento.

Figura 8 - Variação da densidade em função do tamanho de partícula.



Fonte: (HO; CHEUNG; GIBSON, 2002).

Figura 9 - Efeito do tamanho das partículas sobre a temperatura máxima na camada de pó.



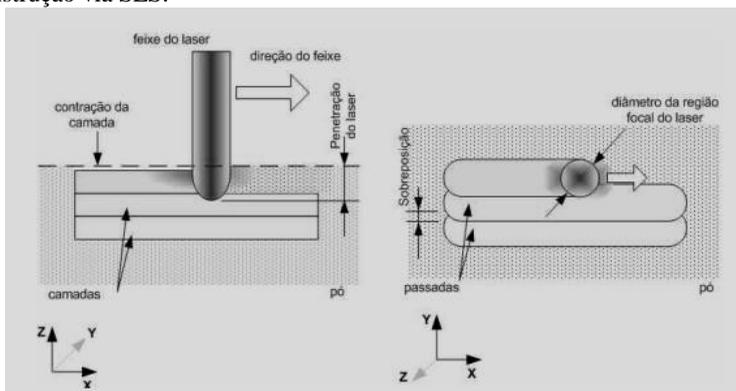
Fonte:(HO; CHEUNG; GIBSON, 2002).

A velocidade que o feixe do laser se descola influencia no processo e está relacionada com a potência do laser. Quando é utilizada uma velocidade reduzida, pode ocorrer um excessivo aquecimento do pó, pois é dada uma quantidade de energia maior do que o necessário. Nos casos de materiais poliméricos, pode ocorrer à degradação do polímero. O uso de uma velocidade alta possivelmente impossibilitará a sinterização e conseqüentemente a aderência do pó à camada inferior(VOLPATO, 2001).

Outro parâmetro que afeta a sinterização do material é a sobreposição entre cada passada do feixe de laser. Esse parâmetro é regulado pelo diâmetro da região focal do laser. Assim, a correta

sobreposição das passadas auxilia na fusão do material proporcionando uma união homogênea (Figura 10).

Figura 10 - Esquema mostrando a influência dos principais parâmetros de construção via SLS.



Fonte: (VOLPATO, 2001).

2.3. ENGENHARIA DE TECIDOS

A Engenharia de Tecidos é um campo interdisciplinar que aplica os princípios da engenharia e das ciências da vida no desenvolvimento de substitutos biológicos, a fim de poder melhorar, manter ou restaurar a função de um tecido, através de três abordagens básicas (LANGER; VACANTI, 1993; MA; PETER X., 2004):

- uso de células isoladas ou substitutas para suprir as necessidades do tecido;
- liberação de substâncias indutoras de crescimento de tecido em locais segmentados;
- células de crescimento em estruturas tridimensionais

O uso de células isoladas ou substâncias indutoras de tecidos é utilizado quando os danos são pequenos. A terceira abordagem é utilizada em situações mais graves. Essas estruturas tridimensionais são chamadas de *scaffolds*, as quais desempenham um papel fundamental, orientam células para crescer e sintetizam moléculas biologicamente funcionais.

No entanto, para utilização de *scaffolds*, existem alguns requisitos básicos, tais como (IKADA, 1994; THOMSON et al., 1995):

- Tamanho de poro e morfologia apropriados. Alta porosidade e tamanho de poro adequado, além de alta superfície de contato, facilitam o transporte de nutrientes para as células regeneradas. Os tamanhos de poros na faixa de 20 a 60 μm são ideais para a propagação e proliferação de células. O tamanho mínimo de poro necessário para o crescimento de células ósseas é de 100-200 μm . Poros menores que 75-100 μm resultam no crescimento de tecido osteoide não mineralizado. Poros menores, entre 10-75 μm , permitem apenas penetração de tecido fibroso, o que ajuda na fixação mecânica da peça. Geralmente, os poros em torno de poros de 5 μm permitem a neovascularização, entre 5 a 15 μm de crescimento de fibroblasto, crescimento de matriz osteoide de 40-100 μm e 100-350 μm para regeneração óssea (AURÉLIO; FONTES, 2010; HULBERT; MORRISON; KLAWITTER, 1972; IKADA, 1994; THOMSON et al., 1995; WHANG et al., 1999);
- Biodegradabilidade, ou seja, uma taxa de degradação adequada ao tecido que será reparado.
- Biocompatibilidade, ou seja, não devem ser tóxico para as células.
- Ter propriedades químicas de superfície apropriadas para adesão, crescimento, migração e diferenciação celular.
- Propriedades mecânicas adequadas, ou seja, devem suportar tensões existentes no ambiente onde é implantado.

Os *scaffolds* podem ser fabricados a partir de inúmeros tipos de materiais, incluindo metais, polímeros, cerâmicas, ou ainda, compósitos desses. Deve-se levar sempre em consideração sua biocompatibilidade, propriedades mecânicas e velocidade de degradação. Os materiais utilizados em aplicações na área da saúde são normalmente chamados de biomateriais. O termo é bastante abrangente, mas basicamente um biomaterial é aquele que interage diretamente com os sistemas biológicos com a função de avaliar, tratar, aumentar ou substituir tecido, órgão ou função do corpo (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

A interação dos materiais com o tecido ósseo pode ser influenciada por várias características, como a presença de poros ou rugosidade na superfície dos implantes, a corrosão ou não do material quando em contato com os fluidos fisiológicos, a capacidade de o material induzir a diferenciação celular e a deposição de tecido mineralizado ou de tecido fibroso. A classificação mais comum dos biomateriais está baseada no seu comportamento fisiológico:

biotolerantes, bioinertes, bioativos e bioabsorvíveis (HENCH; WILSON, 1993).

Biotolerantes são aqueles materiais tolerados pelo organismo, são isolados dos tecidos vivos pela formação de uma camada envoltória de tecido fibroso. Os materiais biotoleráveis são a maioria dos polímeros sintéticos e os metais.

Bioinertes são também tolerados pelo organismo, mas a formação de envoltório fibroso é praticamente inexistente. Não há liberação de nenhum tipo de componente ou a liberação ocorre em mínimas quantidades. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânia, ligas de titânio e carbono.

Bioativos são materiais nos quais ocorrem ligações químicas com o tecido ósseo (osteointegração). Em função da similaridade química entre estes materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais desta classe são os biovidros e as vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio, hidroxiapatita e compostos de fosfato de cálcio.

Bioabsorvíveis são aqueles que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam degradados ou solubilizados pelo organismo. Esses materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas em função de não ser necessária uma nova intervenção cirúrgica para a retirada do material implantado. Os principais exemplos desses materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o poli(ácido lático) (PLA).

2.3.1. Estrutura do osso

A compreensão das propriedades do osso humano é essencial para a criação artificial de produtos de engenharia de tecidos ósseos. O osso possui vários tecidos diferentes trabalhando em conjunto: tecido ósseo, cartilaginoso, conjuntivo denso, epitelial, adiposo, nervoso e vários tecidos formadores do sangue. Cada osso individual é um órgão dinâmico e em constante mudança ao longo da vida. Os ossos, juntamente com suas cartilagens, compõem o sistema esquelético.

O osso é composto por 33% de matriz orgânica, onde 28% são colágenos (Tipo I e III) e 5% são proteínas não colágenas. Os outros 67% restantes compõem-se de mineral ósseo, principalmente hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (PRETEL, 2005)(MORENO, 2014).

O tecido ósseo é composto por quatro tipos de células:

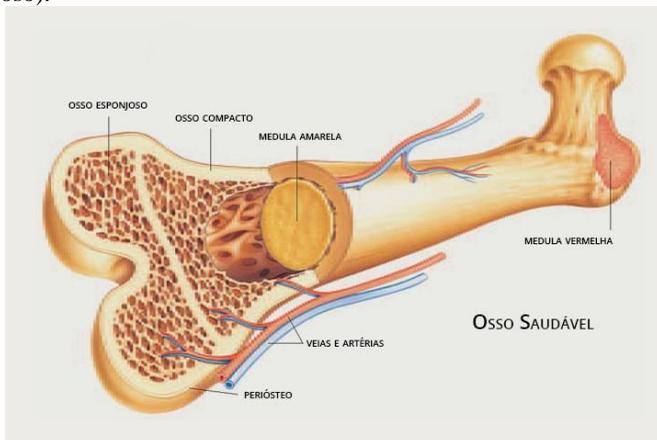
- Osteoblastos são células ósseas imaturas encontradas nas superfícies internas e externas dos ossos. Eles produzem osteoides que estão envolvidos na formação da matriz óssea (osteogênese).
- Osteócitos são células ósseas maduras derivadas dos osteoblastos. Estão presos em lacunas dentro da matriz óssea calcificada. Apresentam a função de manter o teor de proteína e mineral da matriz óssea.
- Células osteoprogenitoras são encontradas nas superfícies internas e externas dos ossos. Podem se diferenciar para formar novos osteoblastos. Estão fortemente envolvidas no reparo de ossos após uma fratura.
- Osteoclastos são células que são responsáveis pela reabsorção do tecido ósseo.

O osso pode ser dividido em dois componentes macroestruturais distintos: o osso cortical ou compacto e o osso trabecular ou esponjoso. As proporções de osso cortical trabecular são diferentes em cada região do esqueleto, observados na Figura 11.

O osso cortical é denso e compacto e compõe cerca de 80% do esqueleto. Constitui a parte externa de todas as estruturas esqueléticas e sua principal função é fornecer força mecânica e proteção, embora também possa participar de respostas metabólicas quando ocorre um déficit mineral severo e/ou prolongado.

O osso trabecular compõe 20% do esqueleto e é encontrado na porção interna dos ossos longos, corpos vertebrais e pelve. É mais ativo metabolicamente que o cortical e fornece suprimento inicial nos estados de deficiência mineral, sendo perdido mais rapidamente na osteoporose que o osso cortical. Possui porosidade de 30 a 90%, sendo capaz de suportar alongamento e deformações antes de fraturar. As estruturas do osso trabecular são mais afetadas pela osteoporose (OLIVEIRA LUCIANA, OLIVEIRA CONCEIÇÃO, MACHADO ANA, 2010).

Figura 11 - Representação dos ossos cortical (compacto) e trabecular (esponjoso).



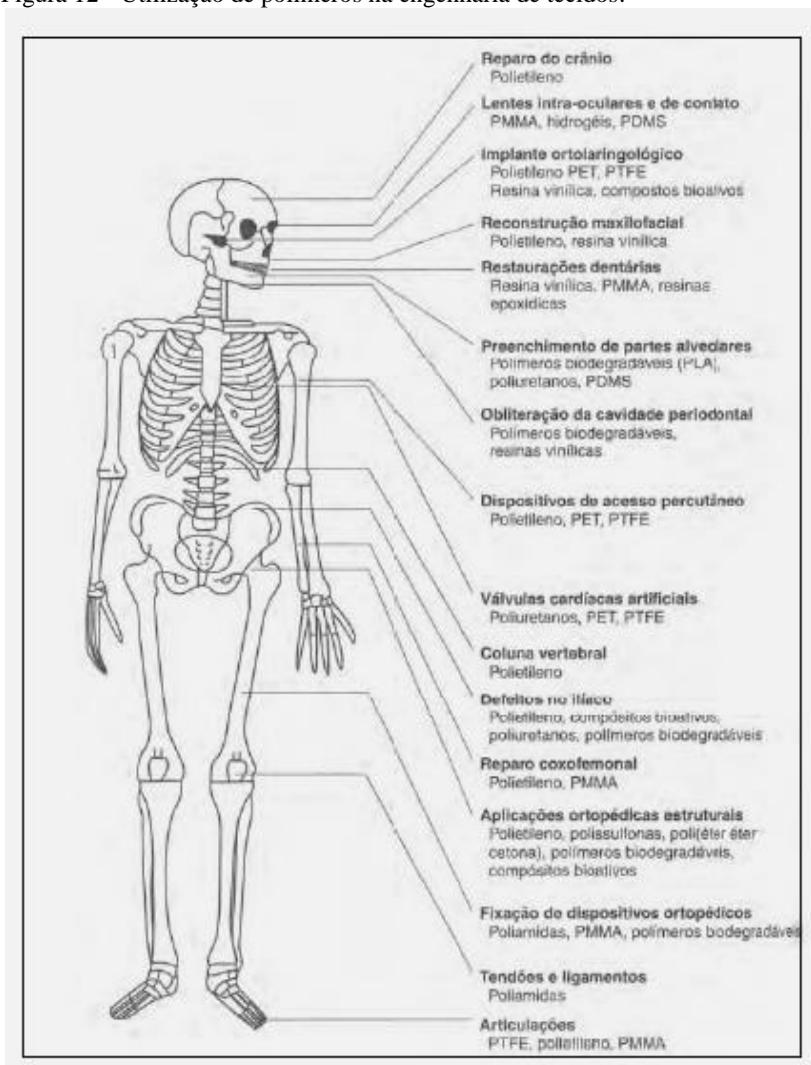
Fonte:(BUSCHARINO, 2017) .

As cirurgias para a reparação da perda de tecidos envolvem implantes de enxerto (transplantes), que podem ser doados de um sítio do mesmo paciente (autoenxerto), de outro ser humano (homoenxerto) ou de outras espécies (xenoenxertos). Tanto nos homoenxertos quanto nos xenoenxertos existe a possibilidade de transmissão de doenças, o que aumenta a demanda para substitutos sintéticos especialmente projetados e fabricados (SAFIRA et al., 2010).

2.3.2. Materiais usados em Engenharia de Tecidos

A Engenharia de Tecidos (ou Tecidual) aplica os princípios da engenharia e as ciências da vida para o desenvolvimento de substitutos biológicos, a fim de poder melhorarem, manter ou restaurar a função de um tecido. Um dos principais materiais utilizados nessas aplicações são os polímeros, Figura 12 (LANGER; VACANTI, 1993; MA; PETER X., 2004).

Figura 12 - Utilização de polímeros na engenharia de tecidos.



Fonte: (THOMAZINI, 2009)

Entretanto, as propriedades mecânicas de resistência, dureza e módulo de elasticidade de polímeros são menores do que as propriedades do osso natural. Em virtude disso, nos últimos anos, polímeros têm sido aplicados juntamente às cerâmicas para reconstituição de tecidos, tais como osso, cartilagem, tendões e

ligamentos. Isso implica na melhoria das propriedades mecânicas do *scaffold* em comparação com a matriz de polímero puro.

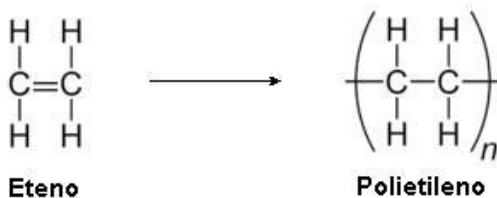
Os polímeros são macromoléculas formadas por grandes cadeias de moléculas menores (os monômeros), são formados a partir das reações de polimerização. É um composto orgânico, constituído principalmente, por carbono e hidrogênio, além de outros elementos não metálicos (BECERRA, 2015).

As propriedades de um polímero variam conforme o seu grau de cristalinidade, quanto maior for este grau, mais denso, mais duro, menos dúctil, ainda tendo certo grau de tenacidade, e maior resistência aos solventes e ao calor. As propriedades mecânicas também se alteram drasticamente com a temperatura, passando de comportamento frágil, como o cristal a baixas temperaturas, para um comportamento similar ao da borracha a altas temperaturas (BECERRA, 2015).

2.3.2.1. Polietileno de ultra alto peso molecular

O polímero utilizado neste trabalho é o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). O polietileno é um polímero formado a partir do monômero de etileno (C_2H_4), sua massa molar é de 28 g/mol. Na Figura 13, pode-se ver a estrutura química do etileno e do polietileno (BECERRA, 2015).

Figura 13 – Estrutura química do polietileno.



Fonte: (“Polietileno (PE) | Tecnología de los Plásticos”, [s.d.]

O polietileno apresenta composições químicas variadas, podendo ser: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE); polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LDLPE); polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE);

PEBD e PELBD possuem cadeias ramificadas e lineares, respectivamente, com massa molar menor do que 50.000 g/mol. PEAD é um polímero linear com massa molar acima de 200.000 g/mol. PEUAPM, em comparação, possui massa molar média de 6 milhões g/mol.

Na Tabela 2. são apresentadas as propriedades físicas e mecânicas do PEAD e PEUAPM (KURTZ, 2009).

Tabela 2 - Propriedades físicas e mecânicas do PEAD e PEUAPM.

Características	PEAD	PEUAPM
Massa Molar (10^6 g/mol)	0,05-0,25	3,5-7,5
Temperatura de Fusão (°C)	130-137	132-138
Densidade (g/cm^3)	0,952-0,965	0,925-0,945
Resistência à Tração (GPa)	22-31	39-48
Módulo de Elasticidade (GPa)	0,4-4,0	0,5-0,8
Resistência ao impacto (J/m)	21-214	>1070
Alongamento (%)	10-1200	350-525

Fonte: (KURTZ, 2009).

Um dos fatores pelos quais o PEUAPM foi escolhido é devido ao seu módulo de elasticidade ser muito próximo do osso como pode-se ver na Tabela 3 (SOUZA, 2012).

Tabela 3 - Módulo de elasticidade e resistência a tração dos diferentes tipos de materiais.

	Módulo (GPa)	Resistência a tração (Mpa)
Tecido Rígido		
Osso cortical (direção longitudinal)	17,7	133,0
Osso cortical (direção transversal)	12,8	52,0
Osso trabecular	0,4	7,4
Esmalte	84,3	10,0
Dentina	11,0	39,3
Cerâmicos		
Alumina	360	300
Zircônia	220	820
Biovidro	35	42
HÁ	95	50
Polímeros		
PEUAPM	0,88	35
Poliuretano (PU)	0,02	35
Politetrafluoretano (PTFE)	0,5	27,5
Poliamida (PA)	2,1	67
Polimetilmetacrilato (PMMA)	2,55	59
Poli(etileno)tereftalato (PET)	2,85	61
Poli(éter-éter-cetona)(PEEK)	3,3	100

Fonte:(KURTZ, 2009)

Outro fator que leva a escolha do PEUAPM é devido ao baixo coeficiente de atrito, o que representa menor desgaste do implante e risco para o paciente. Portanto, esse polímero é amplamente utilizado em juntas onde se busca melhor deslizamento entre as partes. Os ensaios mecânicos realizados neste trabalho foram de flexão

Tabela 4 - Dados de ensaio de flexão para o polietileno

Material	Autor	Método de fabricação	Módulo de Flexão (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)
PEAD	Dabbas,2006	SLS	456,6 ± 88	51,3 ± 6
PEUAPM	Coelho,2014	Prensa	650	-
PEUAPM	Figueireido,2013	Prensa	2062±2	10,45±0,077

O grande desafio no projeto de *scaffold* para tecido ósseo, a ser vencido pela Engenharia Tecidual, é a união de alguns requisitos idealmente necessários na obtenção desse produto. Difícilmente é possível alcançar esses requisitos apenas com o material polimérico, sendo interessantes as propriedades dos materiais cerâmicos (MA; PETER X., 2004).

2.3.2.2. Fosfato de Cálcio

Os materiais cerâmicos e seus compósitos também podem ser utilizados como material de suporte ou substituição de várias partes do corpo, esses materiais são denominados biocerâmicos (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

Os biocerâmicos se destacam por serem mais biocompatíveis que qualquer outro biomaterial, apresentando como desvantagem a baixa resistência a fratura e ausência de ductilidade.

Os fosfatos de cálcio são um dos principais materiais utilizados para a reposição e regeneração do tecido ósseo, devido a suas características serem semelhantes à fase mineral dos ossos (GOMES et al., 2012).

Fosfato de cálcio é o nome dado a um grupo de minerais que contém íons de cálcio (Ca^{2+}) com ortofosfatos (PO_4^{3-}), metafosfatos ou pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) e ocasionalmente hidrogênio ou íons de hidróxido. Sua fórmula molecular é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Uma das propriedades mais importantes dos fosfatos de cálcio é a sua solubilidade. A relação de Ca/P (Tabela 5) influencia na solubilidade do material e na sua biodegradabilidade. De forma geral, quanto maior a relação Ca/P, menor será a solubilidade. Ou seja, relações de Ca/P muito baixas levam a uma solubilidade muito elevada, fazendo com que o fosfato de cálcio degrade sem que haja a formação de tecido, impossibilitando seu uso como biomaterial (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

Tabela 5 - Propriedades dos fosfatos de cálcio.

Razão molar (Ca/P)	Composto	Fórmula	Solubilidade a 25°C (g/l)	Estabilidade de pH
0,5	Fosfato de cálcio monobásico monoidratado (CPMM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$	18	0,0-2,0
0,5	Fosfato monocalcico anidro (MCPA)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	17	A
1,0	Fosfato dicálcico dihidratado (DCDP) Brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,088	2,0 – 6,0
1,0	Fosfato dicálcico anidro (DCPA ou DCP) Monetita	CaHPO_4	0,048	A
1,33	Fosfato octocálcico (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,081	5,5 -7,0
1,5	Alfa fosfato tricálcico (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,025	B
1,5	Beta fosfato tricálcico (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,005	B
1,2-2,2	Fosfato de cálcio amorfo (ACP)	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ n=3-4,5	C	5-12 ^d
1,5-1,67	Hidroxiapatita deficiente de cálcio (CDHA ou Ca-def-HA)	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_6 \cdot x(\text{HO})_2 \cdot x$ (0 < x < 1)	0,0094	6,5-9,5
1,67	Hidroxiapatita (HA, Hap ou OHAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH})_2$	0,003	9,5-12
1,67	Fluorapatita (FA ou FAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	0,002	7-12
1,67	Oxiapatita (OA, OAp ou OXA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$	0,087	B
2,0	Fosfato tetracálcico (TTCP ou TetCP) - Hilgenstookkite	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ ^o	-0,0007	B

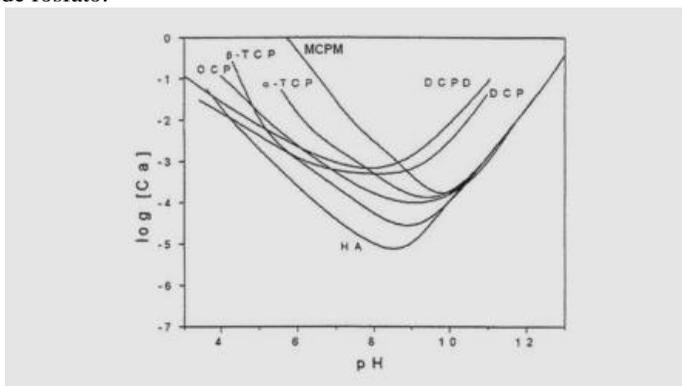
a- Estável a temperatura acima de 100°C. b- Estes compostos não podem precipitar soluções aquosas. c- Não podem ser medidos precisamente. Entretanto, os seguintes valores foram encontrados: 25,7 ± 0,1 (pH 7,40), 29,9 ± 0,1 (pH 6,00), 32,7 ± 0,1 (pH 5,28). d- Sempre metaestáveis. **Fonte:** (DOROZHKIN, 2010).

Através de análises de isotermas de solubilidade de fosfatos de cálcio, Figura 14, observa-se que na região alcalina, a concentração de cálcio aumenta com o aumento do pH.

Dessa forma, em pH fisiológico, a solubilidade dos fosfatos de cálcio e, conseqüentemente, sua degradação in vivo, é dada pela seguinte ordem (GUASTALDI; APARECIDA, 2010):

CPMM > a-TCP > DCPD > DCP > OCP > b-TCP > HÁ.

Figura 14 - Isoterma de solubilidade mostrando log[Ca] e pH de diferentes tipos de fosfato.



Fonte:(GUASTALDI; APARECIDA, 2010)

Ao contrário de outros fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita não degrada sob condições fisiológicas. É termodinamicamente estável em pH fisiológico e participa ativamente na ligação óssea, formando ligações químicas fortes com os ossos em volta (DOROZHKIN; V., 2013)(LEGEROS, 1993).

Como são materiais cerâmicos, apresentam dureza elevada e um comportamento frágil. Além da sua fragilidade intrínseca, a porosidade necessária para que o material se comporte como *scaffold* influencia a sua resistência à tração, compressão e fadiga. Os poros nessas estruturas são chamados de microporos (100 µm) (MORENO, 2014).

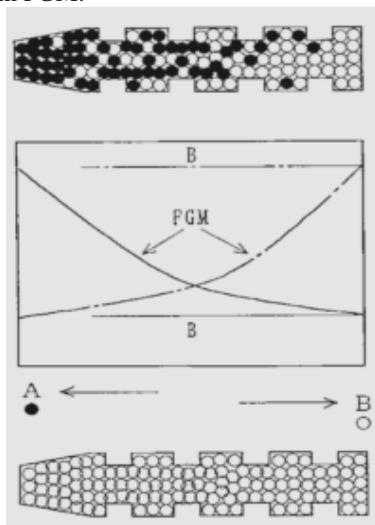
2.3.2.3. Materiais com gradientes funcionais

Os materiais com gradiente funcional (*Functionally Graded Materials - FGM*) correspondem a uma combinação de materiais com fases distintas, onde há variação em composição, estrutura e

propriedades com o objetivo de apresentarem propriedades superiores a materiais de composições homogêneas (LANGER; VACANTI, 1993; VIEZZER, 2010).

A utilização da MA viabiliza a aplicação de gradientes funcionais em relação à estrutura porosa e a composição do material. Como exemplo, em um *scaffold* para tecido ósseo fabricado com dois materiais diferentes, sendo o material “A” responsável pela resistência mecânica (matriz) e o material “B” responsável pela bioatividade com o tecido ósseo, pode-se obter um componente com um gradiente de material de acordo com a aplicação necessária (WATARI et al., 2004).

Figura 15 - Representação gráfica das propriedades de um componente de titânio e hidroxiapatita com FGM.



Fonte: (WATARI et al., 2004).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

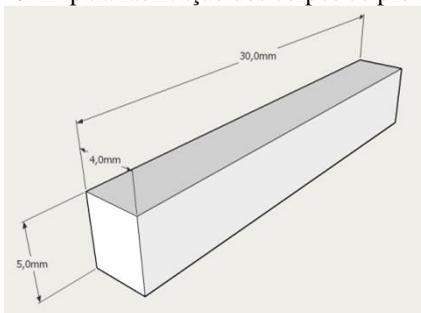
O polímero utilizado neste estudo foi polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) em pó (UTE3040, Braskem), com faixa de tamanho de partícula majoritário entre 125 e 150 μm , peso molecular de 3×10^6 g/mol, temperatura de fusão de 133°C e densidade de 0,925 g/cm³ (Apêndice 1).

O pó cerâmico utilizado foi o fosfato de cálcio monobásico monohidratado (CPMM), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com teor de cálcio de 17,50% em peso. Peso molecular de 252,07 g/mol e tamanho de partícula abaixo de 125 μm (Apêndice 2).

2.2. DESIGN E FABRICAÇÃO DOS SCAFFOLDS

As amostras foram projetadas usando um software CAD com dimensões de 30 mm×5 mm×4 mm (Figura 16) e processadas usando uma máquina SLS usando um laser de CO₂ (LaserFunde, Alkimat). A composição (em porcentagem em peso) das misturas de pó foi: 100% PEUAPM (denominado abreviadamente de PEUAPM), 95% de PEUAPM e 5% de CPMM (PEUAPM5), ou 90% de PEUAPM e 10% de CPMM (PEUAPM10).

Figura 16 - Modelo CAD para fabricação dos corpos de prova.



Inicialmente, os testes de fabricação por SLS foram realizados para avaliar as condições adequadas do processo, como potência do laser, velocidade e temperatura.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL E PRODUÇÃO DOS SCAFFOLDS

Os pós utilizados tanto do polímero quanto do material cerâmico foram analisados quanto a granulometria e microestrutura das partículas (MEV). As amostras fabricadas por SLS foram então caracterizadas quanto a microestrutura (MEV), composição (FTIR), eventos térmicos (DSC), porosidade aparente, fluidez e resistência a flexão.

3.3.1. Distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise de distribuição granulométrica foi utilizada a metodologia de difração a laser. As amostras foram realizadas através de um equipamento analisador de tamanho de partícula (Cilas 1190) no Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LabMat/EMC/UFSC).

Foram realizadas análises de MEV para avaliação da morfologia das partículas, da estrutura da superfície de peças fabricadas e para análises de fraturas. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e as imagens foram ampliadas em 30x, 100x e 200x vezes a 5 kV. Os experimentos foram realizados em microscópio eletrônico de varredura (Hitachi TM3030) do Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC/UFSC).

3.3.2. Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório NIMMA (EMC/UFSC), através de equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA Q800, TA Instruments). Os corpos de provas foram fabricados nas dimensões de 35 mm×5 mm×1,4 mm e submetidos a ensaio de flexão em três pontos (*single cantilever*).

Para o levantamento da curva tensão versus deformação, o ensaio foi realizado a 30 °C, aplicando-se uma variação de força de 2 N/min, até uma força máxima de 18 N.

O ensaio gera uma curva tensão em função do percentual de deformação. O ponto de término da curva se caracteriza pela tensão onde ocorreu a ruptura do corpo de prova. A deformação correspondente a esse ponto é a deformação de ruptura e este percentual indica o caráter plástico ou frágil do mesmo.

Através deste ensaio, é possível calcular o módulo de elasticidade do material, medido pela inclinação da curva tensão/deformação em sua região elástica, ou seja, onde a deformação é linearmente proporcional à tensão aplicada. Sendo o material em que estão um polímero, por apresentar comportamento viscoelástico, não apresenta uma região linear muito definida. Neste caso, foi atribuída uma faixa de deformação entre 1,5 e 2,0% para ser calculada a inclinação da reta correspondente ao módulo elástico.

3.3.3. Porosidade aparente

O cálculo de porosidade aparente fornece o provável percentual do volume de poros abertos, após a sinterização, dos corpos de prova em relação ao seu volume total. A porosidade aparente das amostras foi determinada pelo princípio de Arquimedes (ASTM C373, 2017). O peso seco (W_1) foi medido em uma balança de precisão (Mark 210A). Após isso, a amostra foi submersa em água e fervida a 150 °C durante 5 h e encharcada por mais 24 h. Em seguida, mediu-se o peso da amostra suspensa em água (W_2). A amostra foi retirada e foi removido o excesso de água com um papel e pesada novamente (W_3). A porosidade foi calculada pela Equação 2:

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_3 - W_2)} \times 100 \quad \text{Eq. (2)}$$

3.3.4. Espectroscopia de infravermelho

Para avaliar a absorbância do faixe de laser de CO₂ com comprimento de onda de 10,6 μm, foram realizadas análises espectroscópicas de infravermelho utilizando um espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR, Perkin Elmer-16), no Laboratório de Engenharia Biomecânica do Hospital Universitário (LEBM/HU/UFSC). As amostras foram analisadas na faixa espectral de 4000-600 cm⁻¹.

3.3.5. Calorimetria diferencial de varredura

Foram realizadas análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para obtenção dos valores de ponto de fusão das matrizes poliméricas e também para analisar a transição térmica do pó. As curvas de DSC foram obtidas na faixa de temperatura de 300-774 K, sob uma atmosfera de nitrogênio dinâmico com vazão de 50 L/min e

uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Aproximadamente 2 mg de amostra foram pesados em tampas de alumínio parcialmente fechadas. A célula DSC foi previamente calibrada com padrão de índio, no LEBM (HU/UFSC). O grau de cristalinidade foi calculado utilizando-se a equação abaixo, onde ΔH é valor de entalpia de fusão medido da amostra e $\Delta H_{100\%}$ é entalpia de fusão do PEUAPM puro e o valor utilizado para cálculo foi de 290 J/g.

$$Xc = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

3.3.6. Análise de fluidez

A fluidez foi medida usando a técnica *Hall meter flow*. Inicialmente uma quantidade de pó foi pesada, sendo em seguida colocada para passar através da pequena abertura de um funil de vidro e o tempo total requerido foi medido através de um cronômetro. A medida foi repetida três vezes para cada amostra e a fluidez foi calculada a partir da Equação 3:

$$\text{Fluidez} \left(\frac{g}{s} \right) = \frac{\text{Massa} (g)}{\text{Tempo} (s)} \quad \text{Eq. (4)}$$

3.3.7. Fabricação de corpos de prova e peças com gradiente funcional

Para definir os parâmetros de sinterização, testes preliminares foram realizados com PEUAPM puro, com o intuito de determinar uma faixa de variáveis de processo apropriada a ser utilizada no equipamento.

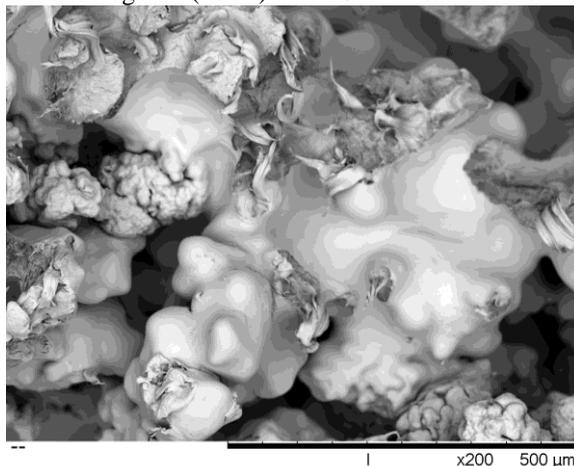
Nesses testes, corpos de provas foram fabricados com diferentes tamanhos granulométricos, visando à obtenção de uma melhor sinterização da peça.

Testes preliminares com diferentes temperaturas também foram realizados e a temperatura definida como ótima foi de 110 °C.

Nesses testes, corpos de provas foram fabricados com diferentes velocidades do laser, visando à obtenção de um grau de sinterização semelhante ao atingido em outras metodologias de fabricação, como mostrado na Figura 17 (MEV). Foi fixada uma potência do laser de 36

W, temperatura da plataforma em 110 °C e a temperatura da câmara em 110 °C.

Figura 17 – Microfotografia (MEV) de PEUAPM sinterizado a 110°C.



Fonte: Próprio autor.

Os compósitos foram preparados através da mistura mecânica nas proporções de 5% e 10% em massa de fosfato de cálcio para cada matriz polimérica, utilizando uma balança digital. Os parâmetros de construção para a fabricação dos compósitos foram selecionados visando os melhores resultados do PEUAPM puro. Através desses testes preliminares, foi possível comprovar que mantendo todos os parâmetros constantes e alterando apenas a potência do laser, o polímero começou a degradar devido ao excesso de energia (Figura 18). Os parâmetros foram definidos preliminarmente por microscopia e manuseio da amostra e otimizados baseando-se em ensaios mecânicos (Tabela 6).

Figura 18 - Amostra de PEUAPM puro com potência de 40 W (30 mm x 5 mm x 4 mm).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Parâmetros de processos utilizados.

Fosfato de cálcio (% massa)	0	5	10
Potência do laser (W)	36		
Velocidade (mm/s)	700		
Espessura da camada (mm)	0,2		
Diâmetro do bocal (mm)	0,2		
Temperatura (°C)	110		

Na Figura 19 pode-se ver o equipamento utilizado para a realização dos experimentos, o qual foi desenvolvido para utilização em materiais poliméricos e seus compostos, através da adição de camadas e fusão seletiva por laser. É equipado com um laser de vidro de 80 W de potência refrigerado a água, um cabeçote de varredura para deflexão do feixe e laser e descrição de trajetória no plano XY, com velocidade máxima de trabalho de até 2000 mm/s, uma câmara de fabricação com aquecimento e temperatura de trabalho ajustável. A plataforma de construção permitiu construir peças com diâmetro de até 12 cm, e altura de 11 cm, compreendendo, portanto, um volume de fabricação de 1244 cm³. Esse volume constitui a quantidade mínima necessária para realizar os experimentos (FENDRICH, 2016).

Figura 19 – Vista frontal do equipamento de SLS (LaserFunde, Alkimat).



Fonte: Próprio autor.

Antes da fabricação da peça, foi necessário o aquecimento da plataforma de alimentação e da plataforma de construção (Figura 20), em cerca de 60 min. O ajuste da temperatura é feito com o auxílio de um controlador (Figura 21) (FENDRICH, 2016).

Figura 20 - Plataforma de alimentação (à direita) e a plataforma de construção (à esquerda) do equipamento SLS.



Fonte: (FENDRICH, 2016)

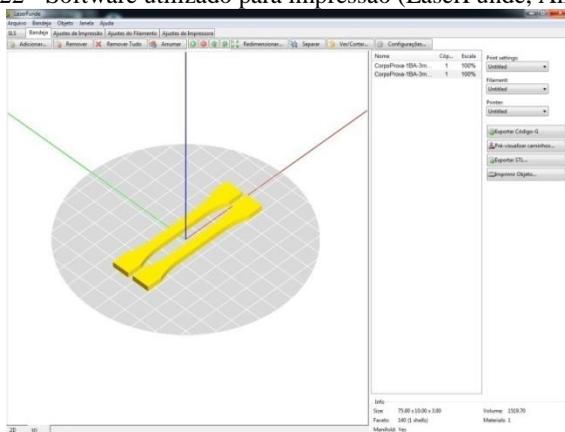
Figura 21 - Controlador de temperatura da plataforma de fabricação do SLS.



Fonte: (FENDRICH, 2016)

Para a criação de um modelo CAD da peça e conversão em formato STL o software utilizado é da própria máquina (LaserFunde) (Figura 22). Nesse software, são definidas as escalas de fabricação e os parâmetros de processo como a velocidade do laser, altura da camada, espaçamento entre linhas, potência de laser, entre outras. É realizado também o acompanhamento da fabricação da peça.

Figura 22 - Software utilizado para impressão (LaserFunde, Alkimat).



Fonte: (FENDRICH, 2016).

3.4. ANÁLISE ESTÁTISTICA

A análise estatística foi realizada utilizando-se um software (Sisvar, versão 5.6). Foi utilizado o teste para comparação entre as médias para auxiliar na interpretação dos parâmetros dos ensaios mecânicos (PORTAL ACTION, [s.d.]). A análise foi realizada seguindo o testes de hipóteses para a diferença entre duas médias populacionais (t-Student) em um nível de significância de 95%.

O teste t-Student ou somente teste t é um teste de hipótese que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese nula quando a estatística de teste segue uma distribuição t-Student. Todos os testes foram realizados considerando-se que a média da amostra 1 é igual à média do amostra 2. A hipótese só será considerada verdadeira se o t tabelado for maior que o t calculado (PORTAL ACTION, [s.d.]).

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 \quad \text{Eq(5)}$$

No caso em que as variâncias são iguais, o t foi calculado através da Equação 5, sendo \bar{x} o valor das medias, n o tamanho das amostras e s o desvio padrão.

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{s^2 \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad \text{Eq. (6)}$$

com $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade

O desvio padrão (s) foi calculado pela Equação 6 .

$$s^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad \text{Eq. (7)}$$

No caso em que as variâncias são diferentes, o t foi calculado pela Equação 7.

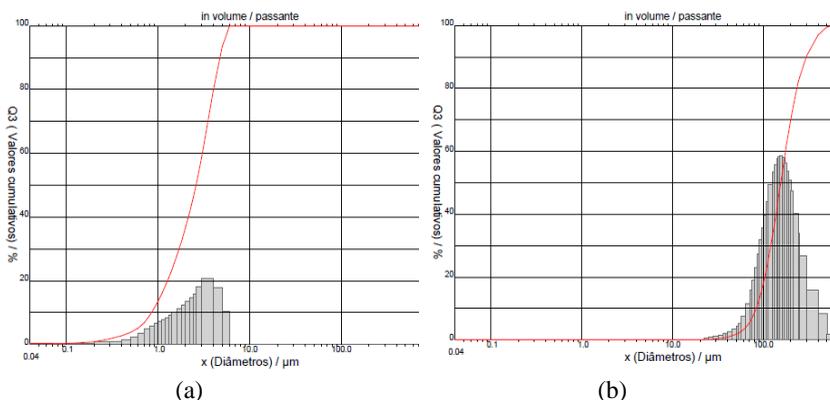
$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad \text{Eq. (8)}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DOS MATERIAIS

Foi realizada a determinação da distribuição de tamanho de partícula dos materiais individualmente, PEUAPM e CPMM, para posterior seleção de granulometria a ser utilizada na preparação dos compósitos. De acordo com os gráficos de distribuição granulométrica (Figuras 23), pode-se observar que as partículas de CPMM apresentam um diâmetro médio de 2,5 μm e as partículas de PEUAPM apresentam um diâmetro médio de 175 μm .

Figura 23 - Distribuição granulométrica: (a) CPMM; (b) PEUAPM.

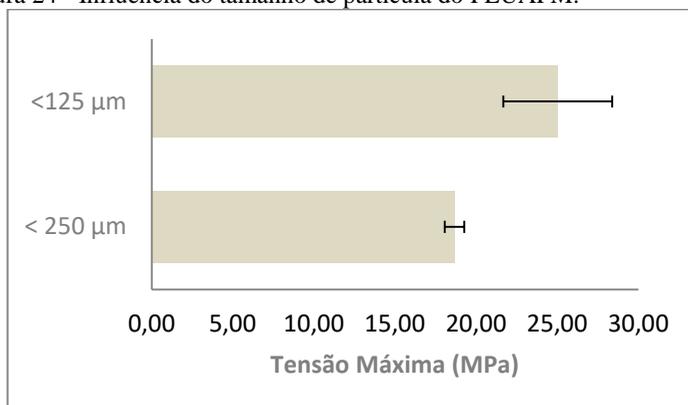


Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, foram realizados alguns ensaios com o PEUAPM menor que 250 μm ; no entanto, os resultados não foram satisfatórios. Como pode-se observar na Figura 24, após o PEUAPM ser peneirado, a tensão máxima aumentou de 18 para 25 MPa. Através de análise estatística com grau de confiança de 95%, como o t calculado ($t_c=3,22$) é maior que o t tabelado ($t=2,13$), rejeita-se H_0 , ou seja, existe diferença entre a tensão máxima das partículas menores que 125 μm em relação às partículas menores que 250 μm (Apêndice 3 – Figura A1).

Então foi realizado um novo peneiramento e a faixa granulométrica utilizada foi de 75 a 125 μm .

Figura 24 - Influência do tamanho de partícula do PEUAPM.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados da determinação do índice de fluidez se encontram na Tabela 7. Através de análise estatística com grau de confiança de 95%, com t calculado ($t_c = 23,52$) maior que t tabelado ($t = 2,13$), rejeita-se H_0 , ou seja existe diferença entre a fluidez das partículas menores que 125 μm em relação ao material não peneirado (Apêndice 3 – Figura A2).

As partículas com tamanho maior que 250 μm apresentaram um fluxo livre maior que as partículas menores. Normalmente, partículas finas são mais coesivas que as partículas grosseiras, as quais são mais afetadas pela força gravitacional. À medida que o tamanho se torna menor que 100 μm , os pós tendem a ser coesivos, e os problemas de fluxo surgem com maior frequência.

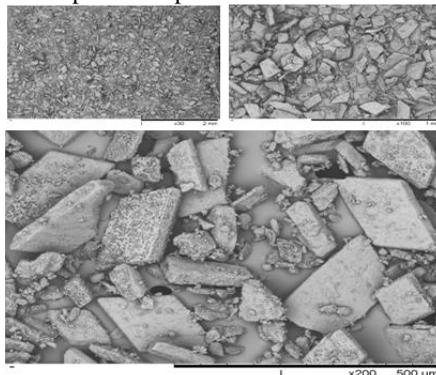
Tabela 7 - Resultados da análise de fluidez dos pós.

Material	Tamanho de partícula (μm)	Média (g/s)	Desvio Padrão
CPMM	< 125	Não aplicável	Não aplicável
PEUAPM	(Não peneirado)	7,24	0,22
PEUAPM	> 250	11,66	0,38
PEUAPM	< 250 e > 125	6,78	0,21
PEUAPM	< 125 e > 75	3,38	0,18

As imagens MEV (Figuras 25 e 26) mostram diferentes morfologias, respectivamente para CPMM e PEUAPM. Enquanto as partículas poliméricas são aglomerados redondos em torno de 100 μm , as partículas de fosfato de cálcio parecem formar aglomerados leves no

mesmo intervalo (por MEV), mas com partículas primárias na faixa nanométrica (abaixo de 10 nm, por DLS).

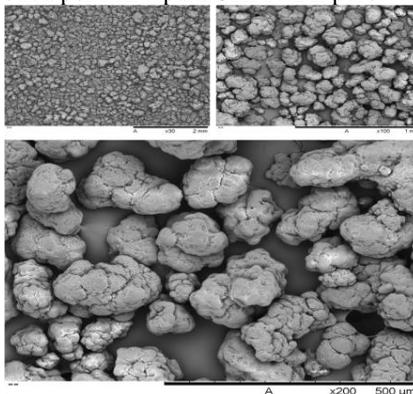
Figura 25 – Imagem obtida por MEV para CPMM.



Fonte: Próprio autor.

As imagens do MEV para o PEUAPM puro são semelhantes às encontradas na literatura, onde, em função do processo de polimerização, são observadas partículas de superfícies bastante irregulares, compostas por aglomerações de pequenas partículas (GALDINO, 2014).

Figura 26 – Imagem obtida por MEV para UHMWPE puro.

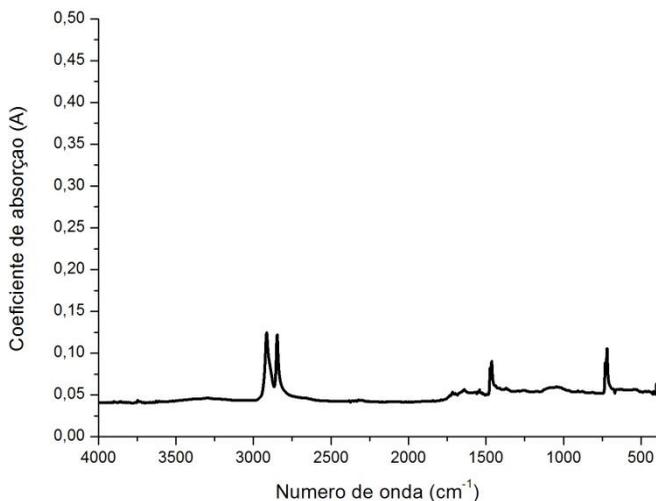


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 27 é apresentado o espectro de absorvância no infravermelho para o PEUAPM. Neste espectro, pode-se observar que

os picos medidos concordam com os picos característicos para o polietileno (HARRIS, D AND BERTOLUCCI, 1980). As bandas que se referem à ligação CH_2/CH são identificadas em 2915 cm^{-1} , o pico a 1460 cm^{-1} é referente às vibrações do grupo CH_2 . O pico em cerca de 720 cm^{-1} é referente à deformação angular do plano da molécula CH_2 . O movimento de flexão do polietileno é caracterizado pela banda em 1365 cm^{-1} (SOUZA, 2013).

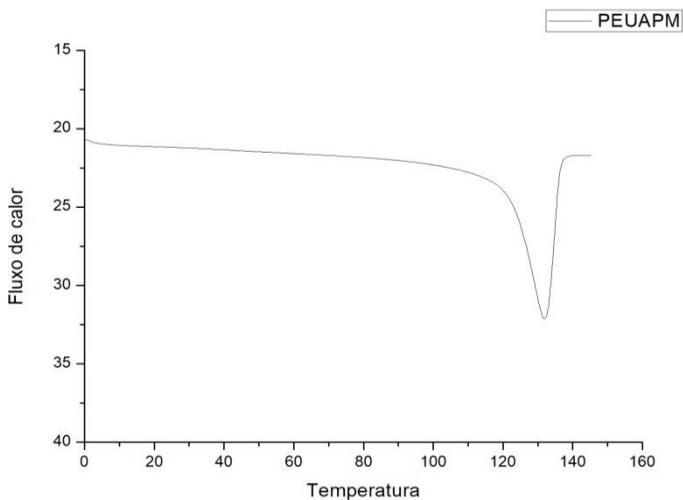
Figura 27 – Espectro de FTIR para PEUAPM puro.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 28, são apresentados os termogramas para a PEUAPM, cuja temperatura de fusão observada foi de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 28 – Termograma de DSC para PEUAPM puro.

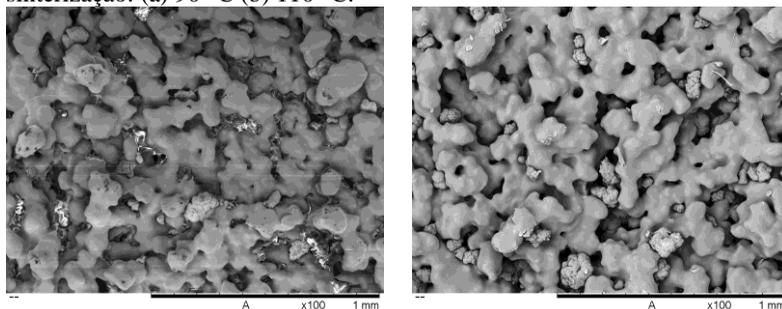


Fonte: Próprio autor.

4.2. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO

Testes preliminares foram realizados de modo a determinar a temperatura de sinterização de PEUAPM por SLS. A Figura 29 mostra que a 110 °C se observa um maior grau de consolidação quando se compara com a temperatura de 90 °C, que corresponde a uma maior interconexão entre as partículas.

Figura 29 - Morfologia de PEUAPM em diferentes temperaturas de sinterização: (a) 90 °C (b) 110 °C.



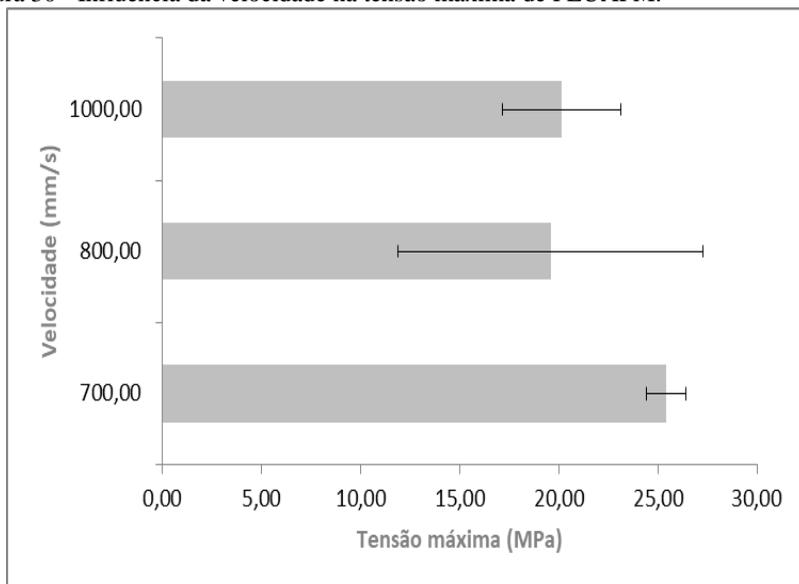
(a)

(b)

Fonte: Próprio autor.

Nesses testes preliminares foi também possível observar a influência da velocidade de fabricação na tensão de ruptura das peças manufaturadas. Através de DMA, foi possível identificar que mantendo os outros parâmetros constantes a velocidade ideal é de 700 mm/s. À medida que se diminui a velocidade, maior é a tensão de ruptura, devido ao aumento do tempo de sinterização (Figura 31). Com a velocidade 500 mm/s, o polímero degradou (Figura 18). Através de análise estatística com grau de confiança de 95%, para t calculado ($t_c=21,20$) maior que t tabelado ($t=2,13$), rejeita-se H_0 , ou seja, existe diferença entre a tensão de ruptura dos ensaios com velocidade de 800 em relação a de 700 mm/s (Apêndice 3 – Figura A3). Já na comparação dos ensaios de 800 mm/s e 1000 mm/s, não foi possível observar esta diferença entre as médias, sendo t calculado ($t_c=0,29$) menor que t tabelado ($t=2,13$), ou seja, aceita-se a hipótese H_0 (Apêndice 3 – Figura A4)..

Figura 30 - Influência da velocidade na tensão máxima de PEUAPM.

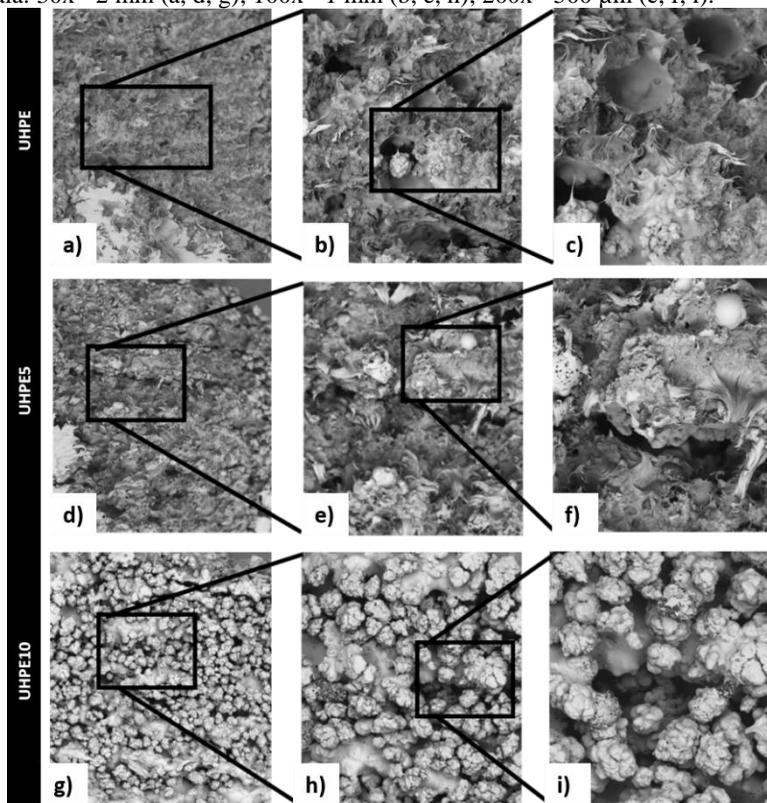


Fonte: Próprio autor.

A Figura 31 mostra imagens de MEV representativas de estruturas de PEUAPM, PEUAPM5 e PEUAPM10 fabricados por SLS. A presença de poros de tamanho variando de 20 a 100 μm pode ser observada. Segundo a literatura, os tamanhos de poros ideais encontram-se na faixa de 20 a 60 μm , os quais são facilitadores para a propagação e

proliferação de células. O tamanho mínimo de poro necessário para o crescimento de células ósseas é de 100-200 μm . Poros menores que 75-100 μm resultam no crescimento de tecido osteoide não mineralizado. Poros menores, entre 10-75 μm , permitem apenas penetração de tecido fibroso, o que ajuda na fixação mecânica da peça. Geralmente, os poros em torno de 5 μm permitem a neovascularização; entre 5 a 15 μm , crescimento de fibroblasto; 40-100 μm , crescimento de matriz osteoide; e 100-350 μm , regeneração óssea (HULBERT; MORRISON; KLAWITTER, 1972; WHANG et al., 1999).

Figura 31 – Imagem obtida por MEV do PEUAPM, 95% PEUAPM/ 5% fosfato de cálcio (PEUAPM5), 90% PEUAPM/ 10% fosfato de cálcio (PEUAPM10). Escala: 30x - 2 mm (a, d, g); 100x - 1 mm (b, e, h); 200x - 500 μm (c, f, i).

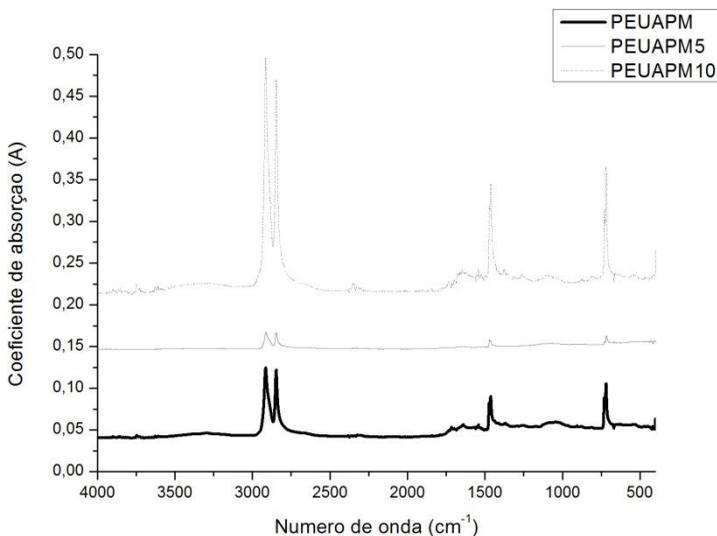


Fonte: Próprio autor.

Mantendo-se os parâmetros de processamento constantes na SLS, a amostra de PEUAPM puro mostrou uma microestrutura com maior grau de sinterização do que as amostras compostas, com partículas unidas por extensas formações de pescoço, como observado nas micrografias (Figura 32). As partículas biocerâmicas estão bem distribuídas ao longo da matriz polimérica, permitindo a interação do biocompósito com o tecido ósseo, tornando sua superfície bioativa de modo a promover o crescimento e a penetração de novas células ósseas dentro do implante (APARECIDA; GUASTALDI; FOOK, 2008).

A adição de fosfato de cálcio não deslocou as bandas de absorção características de PEUAPM. Além disso, quando o fosfato é incorporado, pode-se observar um aumento na intensidade das faixas 2915, 1460 e 729 cm^{-1} . A intensidade aumenta com maior concentração de fosfato. Isso pode ser atribuído ao fato de que o fosfato também possui esses vínculos em sua estrutura química. Também foi possível observar o aparecimento de bandas com menor intensidade após a adição de fosfato.

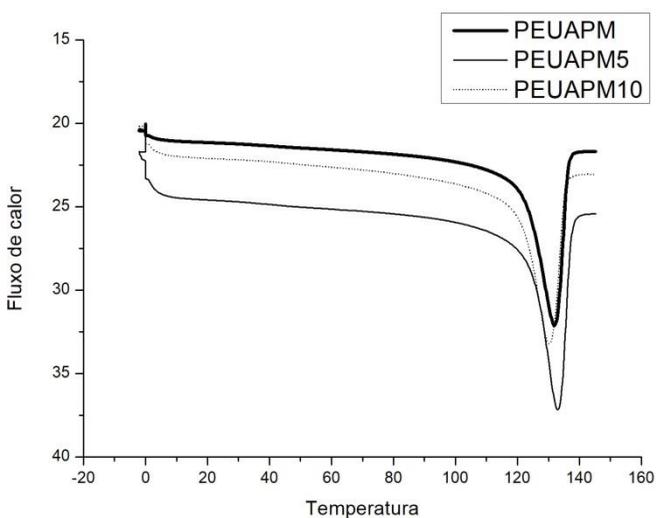
Figura 32 – Espectro de FTIR para PEUAMP, PEUAPM5 e PEUAPM10 na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .



Fonte: Próprio autor.

A Figura 33 mostra análises de DSC para obter valores de ponto de fusão das matrizes de polímero. As temperaturas de fusão dos compostos PEUAPM5 e PEUAPM10, quando comparadas à PEUAPM puro, diminuíram ligeiramente devido à absorção de fosfato de cálcio (ALMEIDA, 2006; COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). O grau de cristalinidade do polímero e a entalpia de fusão se encontram na tabela 8.

Figura 33 – Termogramas de DSC para as amostras de PEUAPM, PEUAPM5 e PEUAPM10.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Dados de calor de fusão e grau de cristalinidade do PEUAPM

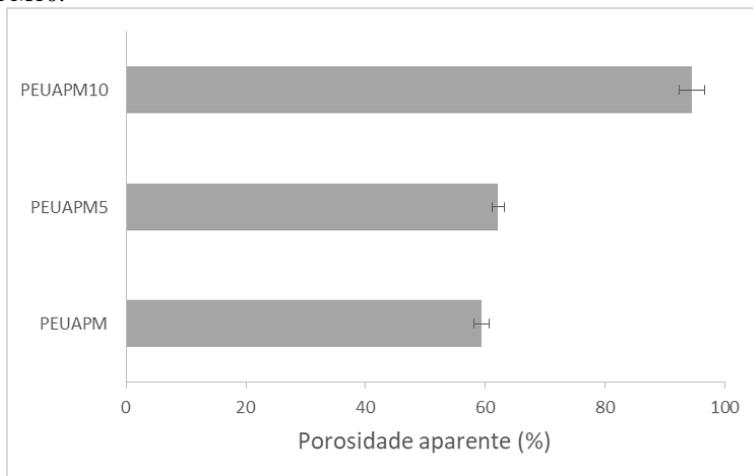
	ΔH (J.g ⁻¹)	Grau de cristalinidade (%)
PEUAPM	109,15	37,50
PEUAPM5	136,314	46,84
PEUAPM10	128,36	44,10

Uma maneira de otimizar a interação da PEUAPM com tecido ósseo é através do uso de polímeros porosos e sua associação com biocerâmica bioativa de fosfatos de cálcio, tornando sua superfície bioativa, o que permite o crescimento e a penetração de novas células ósseas dentro do implante (APARECIDA; GUASTALDI; FOOK, 2008).

PEUAPM puro e os biocompósitos PEUAPM5 e PEUAPM10, respectivamente, apresentaram uma porosidade aparente de 59%, 62% e 94% para as concentrações de 0, 5 e 10% em peso de fosfato de cálcio (Figura 36).

Com a análise estatística foi possível comprovar que a porosidade aumentou com adição de fosfato. A comparação entre PEUAPM puro e PEUAPM5 apresentou t calculado ($t_c=3,09$) e a comparação entre PEUAPM5 e PEUAPM10 o t calculado foi de 21,67 (Apêndice 3 – Figura A6). Assim, rejeita-se a hipótese que as médias sejam iguais, ou seja, a porosidade aumenta com a adição de fosfato de cálcio ao polímero. Isso pode ser verificado também pelas microestruturas MEV (Figura 31).

Figura 34 – Porosidade aparente das amostras de PEUAPM, PEUAPM5 e PEUAPM10.

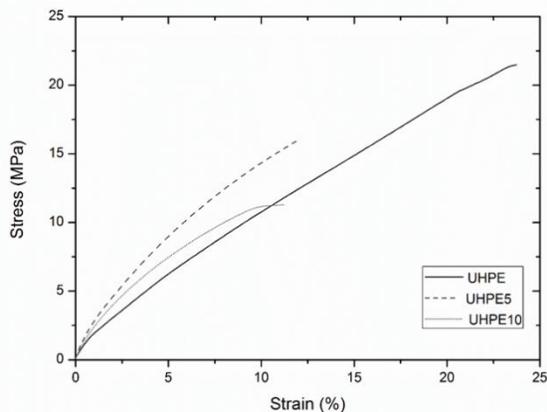


Fonte: Próprio autor.

A Figura 35 mostra uma curva de tensão versus deformação para PEUAPM, PEUAPM5 e PEUAPM10, respectivamente, obtida por DMA das amostras fabricadas por SLS. Pode-se observar que, com a

adição do material cerâmico, o comportamento mecânico dos compósitos mudou para valores mais baixos de resistência e deformação na ruptura. Mediante análise estatística, pode-se afirmar que como t calculado ($t_c=6,704$) é maior que t tabelado ($t=2,13$), rejeita-se H_0 , ou seja, existe diferença entre a tensão de ruptura do PEUAPM puro em relação ao PEUAPM5 (Apêndice 3 – Figura A7). Na comparação entre PEUAPM5 e PEUAPM10, também rejeita-se H_0 , já que t calculado ($t_c=6,723$) é maior que t tabelado ($t=2,13$) (Apêndice 3 – Figura A8).

Figura 35 – Resistência à flexão de PEUAPM, PEUAPM5 e PEUAPM10.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 9 apresenta os valores médios e os dados de dispersão para os testes de resistência à flexão. As amostras de HDPE puro apresentaram um módulo médio de flexão de 188 MPa e tensão máxima de 25 MPa. É possível observar que, à medida que a porosidade aumenta, ocorre uma redução na tensão máxima de ruptura (KHALIL; KOWALSKI; HOPKINSON, 2016). Quanto maior o módulo de flexão, mais rígido é o material, isto é, menor a deformação elástica. O módulo de flexão é maximizado com a maior concentração de 10% de fosfato de cálcio, o que está de acordo com a literatura sobre compostos de fosfato de cálcio com polietileno (DABBAS et al., 2013).

Tabela 9 - Análise de resistência à flexão de PEUAPM, PEUAPM5 e PEUAPM10.

	Módulo de Flexão (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PEUAPM	188 ± 42	25 ± 3	22 ± 4
PEUAPM5	325 ± 37	12.0 ± 0.3	16 ± 1
PEUAPM10	276 ± 22	14.2 ± 0.4	12.4 ± 0.8

Os valores calculados para o desvio padrão do módulo de elasticidade e os resultados da tensão máxima para todas as amostras indicaram a presença de defeitos na geometria devido ao processo de fabricação, influenciando o comportamento mecânico do material. Os valores de módulo de flexão foram menores do que os encontrados na literatura, entende-se que isso se deve ao diferente processo de fabricação. No entanto a medida que foi se adicionando fosfato este desvio padrão diminui. A relação complexa entre os efeitos do processo de fabricação de sinterização a laser e a composição dos compósitos na formação da microestrutura desempenha um papel importante nas propriedades da amostra. Isso pode levar a altos valores de desvio padrão para o módulo de elasticidade e a da tensão máxima dos compósitos (DABBAS et al., 2013).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. CONCLUSÕES

As condições do processo utilizadas na preparação dos *scaffolds* resultaram em microestruturas porosas de PEUAPM sinterizadas a laser com partículas de fosfato de cálcio distribuídas sobre a matriz polimérica.

Tanto a gama de valores de porosidade obtidos para os biocompósitos (de 60 a 90%), bem como a faixa de tamanho de poro observada por MEV (20 a 100 μm), são apropriados para aplicações como *scaffolds*. No entanto é necessário outros testes para maiores conclusões.

As amostras de PEUAPM puro apresentaram um módulo de Young médio de 188 MPa e tensão máxima de ruptura de 25 MPa. O PEUAMP com 5 e 10% em peso de fosfato de cálcio apresentou valores mais baixos de resistência à ruptura, conforme já era esperado. Isso provavelmente deveu-se à baixa afinidade química entre a fase polimérica e a cerâmica.

Neste trabalho foi utilizado o CPMM, no entanto este material possui uma solubilidade alta, o que leva há uma degradação rápida do compósito segundo a literatura. A escolha deste produto foi feita devido ao fato de pertencer a família dos fosfatos e o material adequado para aplicações biomédicas (Hidroxiapatita) ter um custo elevado.

5.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho deixa como sugestões para trabalhos futuros que possam colaborar para o desenvolvimento da utilização do processo SLS como processo de manufatura aditiva de tecidos.

- Fabricar a peça com gradiente funcional;
- Melhorar o sistema de controle da potência do laser;
- Realizar os testes com Hidroxiapatita, que neste trabalho não foi realizado, devido ao custo elevado do material;
- Realizar análise de interconectividade dos poros, devido a fato deste ser um dos principais requisitos para aplicações como *scaffolds*;

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. S. DE. Formulação e caracterização de biocompósitos a partir de nano-hidroxiapatita. **Dissertação de Mestrado; Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense**, p. 117, 2006.

APARECIDA, A. H.; GUASTALDI, A. C.; FOOK, M. V. L. Desenvolvimento e caracterização de suportes porosos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) para utilização como biomaterial para reposição e regeneração óssea. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 277–280, 2008.

ASTM C373-17, Standard Test Methods for Determination of Water Absorption and Associated Properties by Vacuum Method for Pressed Ceramic Tiles and Glass Tiles and Boil Method for Extruded Ceramic Tiles and Non-tile Fired Ceramic Whiteware Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org

AURÉLIO, R.; FONTES, M. Fabrico e Caracterização de Scaffolds à Base de Fosfatos de Cálcio. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica**; Universidade Técnica de Lisboa, 2010.

BECERRA, A. F. C. Caracterização de PEAD Antes e Após Envelhecimento em Diferentes Meios e Condições. **Dissertação de Mestrado em Engenharia de Matérias e Processos**. Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2015.

BELLEHUMEUR, C. T. Polymer sintering and its role in rotational molding. **PhD thesis**, Dept. of Chemical Engineering, McMaster University, 1997.

BUSCHARINO, B. **Entenda o Encondroma, tumor benigno comum e dificilmente percebido pelos pacientes**. Disponível em: <<http://ortopediapompeia.com.br/tumor-benigno-condroma-encondroma-osso-fratura-ortopedia-oncologia-ortopedica/>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

CETEC. **Ciência dos materiais multimídia**. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/>>. Acesso em: 22 jan. 2018.

COELHO, B. C. **Estudo comparativo da influência da adição de casca de arroz no reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular (peuapm)** Disponível em: <http://www.metallum.com.br/21cbecimat/CD/PDF/405-027.pdf>. Acesso

em: 10 abril. 2018.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.

DABBAS, F. Sinterização seletiva a laser de compósitos poliamida/hidroxiapatita e polietileno/hidroxiapatita com gradientes funcionais aplicáveis em engenharia de tecidos. **Dissertação de Mestrado; Pós Graduação em Engenharia Mecânica UFSC**, p. 98, 2006.

DABBAS, F. et al. Functional graded scaffold of HDPE/HA prepared by selective laser sintering: Microstructure and mechanical properties. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 65, n. 9–12, p. 1529–1534, 2013.

DOROZHKIN, S.; V., S. Calcium Orthophosphate-Based Bioceramics. **Materials**, v. 6, n. 9, p. 3840–3942, 6 set. 2013.

DOROZHKIN, S. V. Amorphous calcium (ortho)phosphates. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 12, p. 4457–4475, 2010.

FENDRICH, M. A. Descrição de acionamento e aquecimento inicial do equipamento Laser funde – Alkimat. **Manual Laserfunde - Alkimat**, p. 9, 2016.

FIGUEIREDO, R. F. L. Compósitos de Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular (PEUAPM) e QUASICRISTAL (AlCuFe): Comportamento térmico e mecânico. **Dissertação de Mestrado; Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais UFPB**, p.90, 2013.

GALDINO, G. V. Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. **Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais**, PUCRS, 2014.

GERMAN, R. M. Powder Metallurgy Science. **MPIF (Metal Powder Industries Federation)**, 1994.

GIBSON, I.; SHI, D. Material properties and fabrication parameters in selective laser sintering process. **Rapid Prototyping Journal**, v. 3, n. 4, p. 129–136, 13 dez. 1997b.

GOMES, L. C. et al. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 448–452, 2012.

GORNI, A. A. **INTRODUÇÃO À PROTOTIPAGEM RÁPIDA E SEUS PROCESSOS**. Disponível em: <<http://www.gorni.eng.br/protrap.html>>. Acesso em: 31 out. 2017.

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

HARRIS, Daniel C.; BERTOLUCCI, Michael D.. **Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy**. Nova York: Dover Publications, 1980.

HENCH, L. L.; WILSON, J. **An Introduction to bioceramics**. [s.l.] World Scientific, 1993.

HO, H. C. .; GIBSON, I.; CHEUNG, W. . Effects of energy density on morphology and properties of selective laser sintered polycarbonate. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 89–90, p. 204–210, 19 maio 1999.

HO, H. C. H.; CHEUNG, W. L.; GIBSON, I. Effects of graphite powder on the laser sintering behaviour of polycarbonate. **Rapid Prototyping Journal**, v. 8, n. 4, p. 233–242, 13 out. 2002.

HORNSBY, P. R.; MAXWELL, A. S. Mechanism of sintering between polypropylene beads. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 9, p. 2525–2533, 1992.

HULBERT, S. F.; MORRISON, S. J.; KLAWITTER, J. J. Tissue reaction to three ceramics of porous and non-porous structures. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 6, n. 5, p. 347–374, set. 1972.

HUTMACHER, D. W.; SITTINGER, M.; RISBUD, M. V. Scaffold-based tissue engineering: Rationale for computer-aided design and solid free-form fabrication systems. **Trends in Biotechnology**, v. 22, n. 7, p. 354–362, 2004.

IKADA, Y. Surface modification of polymers for medical applications.

Biomaterials, v. 15, n. 10, p. 725–36, ago. 1994.

JACOBS, P. F. (PAUL F.; REID, D. T. **Rapid prototyping & manufacturing : fundamentals of stereolithography**. [s.l.] Society of Manufacturing Engineer, 1992.

JUSTER, N. . Rapid Prototyping Using the Selective Laser Sintering Process. **Assembly Automation**, v. 14, n. 2, p. 14–17, 1994.

KHALIL, Y.; KOWALSKI, A.; HOPKINSON, N. Influence of energy density on flexural properties of laser-sintered UHMWPE. **Additive Manufacturing**, v. 10, p. 67–75, 2016.

KRUTH, J. P. et al. Lasers and materials in selective laser sintering. **Assembly Automation**, v. 23, n. 4, p. 357–371, 10 dez. 2003.

KURTZ, S. M. **UHMWPE biomaterials handbook: Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices**. Philadelphia: Elsevier Academic Press. Philadelphia Drexel University. 2009.

LANGER, R.; VACANTI, J. P. Tissue engineering. **Science (New York, N.Y.)**, v. 260, n. 5110, p. 920–6, 14 maio 1993.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic microstructures : property control by processing**. [s.l.] Chapman & Hall, 1994.

LEGEROS, R. Z. Biodegradation and bioresorption of calcium phosphate ceramics. **Clinical Materials**, v. 14, n. 1, p. 65–88, 1 jan. 1993.

LOHFELD, S. ; et al. Title Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process Dependence of mechanical properties of polyamide components on build parameters in the SLS process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 182, p. 477–488, 2007.

MA; PETER X. Scaffolds for tissue fabrication. **Materials today**. 2004.

MARTINS, F. C. Benchmarking Competitivo no Desenvolvimento de Produto Apropriando-se de Tecnologias de Prototipagens SLS e FDM para a Validação dos Modelos Geométricos. **Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Produção**. Centro Universitário de Itajubá-FEPI.. 2013.

MORENO, M. S. M. DA S. Engenharia de Tecidos na substituição de tecido ósseo. **Dissertação de mestrado**. Pós graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa, 2014.

OLIVEIRA LUCIANA, OLIVEIRA CONCEIÇÃO, MACHADO ANA, R. F. Revisão: Biomateriais com aplicação na regeneração óssea—método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências ...**, v. 9, p. 37–44, 2010.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Â. M. Biomaterials: Types, Applications, and Market. **Química Nova**, v. 38, n. 0, p. 957–971, 2015.

Polietileno (PE) | Tecnología de los Plásticos. Disponível em: <<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.br/2012/07/polietileno-pe.html>>. Acesso em: 22 jan. 2018.

PORTAL ACTION. **Teste para comparação de duas médias (Teste t) - Inferência | Portal Action**. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/inferencia/57-teste-para-comparacao-de-duas-medias-teste-t>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

PRETEL, H. Ação de Biomateriais e Laser de baixa intensidade na reparação tecidual óssea. Estudo histológico em ratos. **Dissertação de Mestrado; Curso de Pós-graduação em Ciências Odontológicas; UNESP**, p. 165, 2005.

ROSENZWEIG, M. N. & N. Polymer powder technology. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 68, n. 1, p. 117–118, 1 jan. 1997.

SAFIRA, L. C. et al. Aplicação dos biomodelos de prototipagem rápida na Odontologia, confeccionados pela técnica da impressão tridimensional. **Revista de Ciência Médicas e Biológicas**, v. 9, n. 3, p. 240–246, 2010.

SOARES, G. B. Desenvolvimento de estruturas poliméricas bioativas macroporosas destinadas à engenharia de tecido ósseo. **Dissertação de Mestrado**. Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA), Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2015.

SOUZA, D. C. DE. Desenvolvimento de Compósitos PEUAPM / Apatitas para Substituição e Regeneração Óssea. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, 2012.

SOUZA, V. C..Avaliação do efeito do ácido ascórbico (Vitamina C) como antioxidante no polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE).

Dissertação de mestrado; Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, p. 217, 2013.

STOCH, A. et al. FTIR absorption–reflection study of biomimetic growth of phosphates on titanium implants. **Journal of Molecular Structure**, v. 555, n. 1, p. 375–382, 2000.

TAN, K. H. et al. Scaffold development using selective laser sintering of polyetheretherketone-hydroxyapatite biocomposite blends. **Biomaterials**, v. 24, n. 18, p. 3115–3123, 2003.

THOMAZINI, A. H. A. Desenvolvimento de Estruturas Porosas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) Recobertas com Apatitas para Substituição e Regeneração Óssea. Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 2009.

THOMSON, R. C. et al. Fabrication of biodegradable polymer scaffolds to engineer trabecular bone. **Journal of biomaterials science. Polymer edition**, v. 7, n. 1, p. 23–38, 1995.

VIEZZER, C. **Engenharia Tecidual e seu uso na Medicina Regenerativa**. Disponível em: <<http://engenhariatecidual.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 24 jan. 2018.

VOLPATO, N. Time-saving and accuracy issues in rapid tooling by selective laser sintering. 2001. **Tese - Escola de Engenharia Mecânica**, Universidade de Leeds, Leeds, UK, 2001.

VOLPATO, N. et al. (Ed.). **Prototipagem rápida: Tecnologias e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2007.

WATARI, F. et al. Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 6, p. 893–908, 2004.

WHANG, K. et al. Engineering bone regeneration with bioabsorbable scaffolds with novel microarchitecture. **Tissue engineering**, v. 5, n. 1, p. 35–51, 1999.

APÊNDICE 1 - PROPRIEDADES DO MATERIAL PEUAPM



UTEC[®]

Data Sheet
Review 6 (Mar/14)

Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) UTEC3040

Description:

UTEC3040 is an Ultra High Molecular Weight Polyethylene with a molecular weight about 10 times higher than High Density Polyethylene (HDPE) resins. This extremely high molecular weight yields several unique properties to this polymer such as high abrasion resistance and impact strength and low coefficient of friction, what makes it a self-lubricating material.

Applications:

Applications which require high impact resistance – technical and porous parts, filters, compression molded sheets.

Physical Properties:

	Method	Units	Values
Intrinsic Viscosity	ASTM D 4020	dL/g	14
Average Molecular Weight	Internal	g/mol	3.0x106
Density	ASTM D 792	g/cm3	0.925
Bulk Density	ASTM D 1895	g/cm3	0.45
Average Particle Size Dp50	ASTM D 1921	µm	205

Mechanical Properties:

	Method	Units	Values
Tensile Strength at Yield	ASTM D 638 ISO 527	MPa	≥ 17
Tensile Strength at Break	ASTM D 638 ISO 527	MPa	> 30
Ultimate Elongation	ASTM D 638 ISO 527	%	> 350 > 400
Notched Izod Impact Strength	ASTM D 256	J/m	No break
Charpy Impact Strength*	ISO 11542-2	KJ/m2	190
Abrasion Index (reference ISO 15527 = 100)	Sand slurry – Internal	-	100
Abrasion Index (reference Stainless Steel SAE1020 = 100)	Sand slurry - Internal	-	25
Static Friction Coefficient	ASTM D 1894	-	0.10
Kinetic Friction Coefficient	ASTM D 1894	-	0.09
Shore D Hardness	ASTM D 2240 ISO 868	-	64
Shore D Hardness (15 sec)	ASTM D 2240 ISO 868	-	57

* Determined with double-notched specimens (14° v-notch on both sides) in accordance with ISO 11542-2.


UTEC[®]
Data Sheet

Review 6 (Mar/14)

Thermal Properties:

	Method	Units	Values
Melt Temperature	ASTM D 3418	°C	133
Vicat Softening Temperature at 1Kg	ASTM D 1525 ISO 306	°C	128
Heat Deflection Temperature	ASTM D 648	-	-
-- @ 0.45 N/mm ²	-	°C	79
-- @ 1.81 N/mm ²	-	°C	48
Thermal Conductivity @ 23°C	ASTM D 177	W/m.K	0.4
Coefficient of Linear Expansion (between - 30°C and 100°C)	ASTM D 696	10 ⁻⁴ /°C	1.5
Specific Heat @ 23°C	ASTM E 1269	cal/g°C	0.48
Specific Melt Enthalpy	ASTM D 3418	cal/g	34

Electrical Properties:

	Method	Units	Values
Volume Resistivity	ASTM D 257	ohm.cm	> 1014
Surface Resistivity	ASTM D 257	ohm	> 1012
Dielectric Strength	ASTM D 149	kV/cm	900
Dielectric Constant @ 1KHz	ASTM D 150	-	2.3

Other Properties:

	Method	Units	Values
Water Absorption	ASTM D 570	%	0.01

APÊNDICE 2 - PROPRIEDADES DO MATERIAL CPMM

NEON

Especificação Técnica do Produto

Neon Comercial Ltda
 CNPJ:00.327.149/0003-41 I.E.:672.313.766.110
 Rua Ernesto Joaquim de Souza, 575
 CEP: 08655-805 - Chácara Primavera, Suzano-SP
 Tel:(11)2219-9999 Fax:(11)2219-9999

Nro. CAS	10031-30-8	Fórmula Molecular	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ · H ₂ O	Peso Molecular	252,07
----------	------------	-------------------	---	----------------	--------

Nome	Fosfato de Cálcio Monobásico Monohidratado P.A.	Versão	1	Validade	3 Anos
Ref. Bibliográfica	USP 30. Página 1605 / 1606.				
Elaborado por	Leandro Viana	Data	12/9/2005		
Revisado por	Fabiano Teixeira de Oliveira	Data	9/6/2008		
Aprovado por	Carlos Cappelletto	Data	9/6/2008		
Observações					

Determinação	Especificação
Ferro (Fe)	<= 50 ppm
Aparência	= Pó fino branco
Cloreto (Cl)	<= 0,25 %
Metais pesados (como Pb)	<= 50 ppm
Cobre (Cu)	<= 50 ppm
Sulfato (SO ₄)	<= 0,5 %
Teor (Ca)	entre 15,90% e 17,70%

Observações Gerais

APÊNDICE 3 – MEMORIAL DE CÁLCULO DA ANÁLISE ESTATÍSTICA (SOFTWARE SISVAR)

Figura A1- Análise estatística (Influência do tamanho de partícula)

```

Hipóteses sobre diferenças de médias
-----
Estatísticas amostrais
-----
Pop.           Média           Variância   Tamanho da amostra
-----
1             18.670000         0.358000         3
2             25.027000         11.263000         3
-----

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)
-----
Fc=           31.461 V1=           2 V2=           2
P(F* >       31.461)=         0.0308
Ao nível de 5% de significância as variâncias podem ser consideradas iguais
-----

Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:         -6.35700
Variância combinada (pooled):         5.810500
Graus de liberdade:                     4
Nível de significância:                 5.00000%
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =         0.000000
t calculado: tc =                       -3.229915
Probabilidade: P(t>|tc|)=                0.031978
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:         -6.35700
Graus de liberdade:                     2
Nível de significância:                 5.00000
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =         0.000000
t calculado: tc =                       -3.229915
Probabilidade: P(t>|tc|)=                0.083960
Não existe evidências para rejeitar Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

```

Figura A2 - Análise estatística (Teste de fluidez).

```

-----
Hipóteses sobre diferenças de médias
-----
Estadísticas amostrais
-----
Pop.           Média           Variância   Tamanho da amostra
-----
1             7.240000          0.048400          3
2             3.380000          0.032400          3
-----

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)
-----
FC=           1.494 V1=           2 V2=           2
P(F* >           1.494)=           0.4010
Ao nível de 5% de significância as variâncias podem ser consideradas iguais
-----
Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:           3.86000
Variância combinada (pooled):           0.040400
Graus de liberdade:           4
Nível de significância:           5.00000%
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =           0.000000
t calculado: tC =           23.520267
Probabilidade: P(t>|tC|)=           0.000019
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----
Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:           3.86000
Graus de liberdade:           4
Nível de significância:           5.00000
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =           0.000000
t calculado: tC =           23.520267
Probabilidade: P(t>|tC|)=           0.000019
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

```

Figura A3 - Análise estatística (Influência da velocidade 700 e 800 mm/s).

Hipóteses sobre diferenças de médias

Estadísticas amostrais

Pop.	Média	Variância	Tamanho da amostra
1	25.400000	0.080000	3
2	19.580000	0.146000	3

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)

Fc= 1.825 V1= 2 V2= 2
P(F* > 1.825)= 0.3540
Ao nível de 5% de significância as variâncias podem ser consideradas iguais

Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas

Estimativa por ponto de ml-m2: 5.82000
Variância combinada (pooled): 0.113000
Graus de liberdade: 4
Nível de significância: 5.00000%
Teste da hipótese: Ho: ml-m2 = 0.000000
t calculado: tc = 21.204566
Probabilidade: P(t>|tc|)= 0.000029
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade

Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas

Estimativa por ponto de ml-m2: 5.82000
Graus de liberdade: 4
Nível de significância: 5.00000
Teste da hipótese: Ho: ml-m2 = 0.000000
t calculado: tc = 21.204566
Probabilidade: P(t>|tc|)= 0.000029
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade

Figura A4 - Análise estatística (Influência da velocidade 700 e 800 mm/s)

Hipóteses sobre diferenças de médias				

Estatísticas amostrais				

Pop.	Média	Variância	Tamanho da amostra	

1	19.580000	0.146000	3	
2	20.130000	10.200000	3	

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)				

F ₀ =	69.863	V ₁ =	2 V ₂ =	2
P(F* >	69.863)=	0.0141		
Ao nível de 5% de significância as variâncias não podem ser consideradas iguais				

Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas				

Estimativa por ponto de m ₁ -m ₂ :		-0.55000		
Variância combinada (pooled):		5.173000		
Graus de liberdade:		4		
Nível de significância:		5.00000%		
Teste da hipótese: Ho: m ₁ -m ₂ =		0.000000		
t calculado: \bar{t}_G =		-0.296167		
Probabilidade: P(t > \bar{t}_G) =		0.781842		
Não existe evidências para rejeitar Ho ao nível de 5.00% de probabilidade				

Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas				

Estimativa por ponto de m ₁ -m ₂ :		-0.55000		
Graus de liberdade:		2		
Nível de significância:		5.00000		
Teste da hipótese: Ho: m ₁ -m ₂ =		0.000000		
t calculado: \bar{t}_G =		-0.296167		
Probabilidade: P(t > \bar{t}_G) =		0.795025		
Não existe evidências para rejeitar Ho ao nível de 5.00% de probabilidade				

Figura A5 - Análise estatística (Comparativo da porosidade PEUAPM e PEUAPM5)

```

Hipóteses sobre diferenças de médias
-----
Estatísticas amostrais
-----
Pop.           Média           Variância   Tamanho da amostra
-----
1             0.573300           0.000171           3
2             0.606700           0.000178           3
-----

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)
-----
FC=           1.041 V1=           2 V2=           2
P(F* >           1.041)=           0.4900
Ao nível de 5% de significância as variâncias podem ser consideradas iguais
-----

Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:           -0.03340
Variância combinada (pooled):           0.000175
Graus de liberdade:           4
Nível de significância:           5.00000%
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =           0.000000
t calculado: tC =           -3.096666
Probabilidade: P(t>|tC|)=           0.036338
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:           -0.03340
Graus de liberdade:           4
Nível de significância:           5.00000
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =           0.000000
t calculado: tC =           -3.096666
Probabilidade: P(t>|tC|)=           0.036338
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

```

Figura A6 - Análise estatística (Comparativo da porosidade PEUAPM5 e PEUAPM10)

```

Hipóteses sobre diferenças de médias
-----
Estatísticas amostrais
-----
Pop.           Média           Variância   Tamanho da amostra
-----
1              0.606700         0.000178    3
2              0.917800         0.000440    3
-----

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)
-----
Fç=           2.472 V1=           2 V2=           2
P(Fª > 2.472)= 0.2880
Ao nível de 5% de significância as variâncias podem ser consideradas iguais
-----

Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:          -0.31110
Variância combinada (pooled):           0.000309
Graus de liberdade:                      4
Nível de significância:                  5.00000%
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =          0.000000
t calculado: tç =                         -21.675364
Probabilidade: P(t>|tç|)=                 0.000027
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:          -0.31110
Graus de liberdade:                      3
Nível de significância:                  5.00000
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =          0.000000
t calculado: tç =                         -21.675364
Probabilidade: P(t>|tç|)=                 0.000215
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

```

Figura A7 - Análise estatística (Comparativo de tensão de ruptura PEUAPM e PEUAPM5)

Hipóteses sobre diferenças de médias

 Estatísticas amostrais

Pop.	Média	Variância	Tamanho da amostra
1	25.067000	11.264000	3
2	12.017000	0.103000	3

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)

 $F_{\alpha} = 109.359$ $V_1 = 2$ $V_2 = 2$
 $P(F^* > 109.359) = 0.0091$
 Ao nível de 5% de significância as variâncias não podem ser consideradas iguais

Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas

 Estimativa por ponto de $m_1 - m_2$: 13.05000
 Variância combinada (pooled): 5.683500
 Graus de liberdade: 4
 Nível de significância: 5.00000%
 Teste da hipótese: $H_0: m_1 - m_2 = 0.000000$
 t calculado: $t_{\alpha} = 6.704219$
 Probabilidade: $P(t > |t_{\alpha}|) = 0.002576$
 Rejeita-se H_0 ao nível de 5.00% de probabilidade

Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas

 Estimativa por ponto de $m_1 - m_2$: 13.05000
 Graus de liberdade: 2
 Nível de significância: 5.00000
 Teste da hipótese: $H_0: m_1 - m_2 = 0.000000$
 t calculado: $t_{\alpha} = 6.704219$
 Probabilidade: $P(t > |t_{\alpha}|) = 0.021533$
 Rejeita-se H_0 ao nível de 5.00% de probabilidade

Figura A8 - Análise estatística (Comparativo de tensão de ruptura PEUAPM5 e PEUAPM10)

```

Hipóteses sobre diferenças de médias
-----
Estatísticas amostrais
-----
Pop.           Média           Variância   Tamanho da amostra
-----
1              12.017000         0.103000   3
2              14.240000         0.225000   3
-----

Teste da hipótese de igualdade das variâncias populacionais (1 e 2)
-----
FC=          2.184 V1=          2 V2=          2
P(F* >          2.184)=          0.3140
Ao nível de 5% de significância as variâncias podem ser consideradas iguais
-----

Situação em que as variâncias são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:          -2.22300
Variância combinada (pooled):          0.164000
Graus de liberdade:          4
Nível de significância:          5.00000%
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =          0.000000
t calculado: tC =          -6.723001
Probabilidade: P(t>|tC)=          0.002549
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

Situação em que as variâncias não são consideradas homogêneas
-----
Estimativa por ponto de m1-m2:          -2.22300
Graus de liberdade:          4
Nível de significância:          5.00000
Teste da hipótese: Ho: m1-m2 =          0.000000
t calculado: tC =          -6.723001
Probabilidade: P(t>|tC)=          0.002549
Rejeita-se Ho ao nível de 5.00% de probabilidade
-----

```