



Instituto Superior de Engenharia

Politécnico de Coimbra

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
BIOLÓGICA

Produção de Componentes em Biocerâmica por Manufatura Aditiva

Trabalho de Projeto para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química e Biológica

Autora

Juliana Maria Pereira Azevedo

Orientador

Maria José Capelas de Moura

Supervisor na empresa CTCV

Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge

Coimbra, junho de 2025



INSTITUTO POLITÉCNICO
DE COIMBRA

INSTITUTO SUPERIOR
DE ENGENHARIA
DE COIMBRA

*“A vida é uma viagem a três estações:
ação, experiência e recordação.”*

Júlio Camargo



*Agradecimento ao CTCV pela disponibilidade,
e colaboração
na realização deste projeto*

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta tese não teria sido possível sem a ajuda e compreensão dos meus orientadores.

À Professora Doutora Maria José Moura, expresse o meu profundo agradecimento pela sua excelência enquanto professora e orientadora. Sempre preocupada em ensinar-me o melhor e em ajudar-me a realizar o melhor trabalho possível, foi incansável ao longo de todo o processo. Ao Doutor Hélio Jorge, agradeço pela excelente orientação, pela constante disponibilidade, por todo o conhecimento transmitido sobre o mundo dos materiais e pela paciência em guiar-me sempre para que eu pudesse alcançar a excelência.

Agradeço também ao Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro pelo acolhimento que tornou este projeto possível. Obrigada pelos recursos disponibilizados e pela oportunidade que me proporcionaram. Tive a sorte de contar com colegas incríveis, sempre dispostos a ajudar-me. Um agradecimento especial à Inês Rafael, minha colega de gabinete, com quem partilhei inúmeras horas de trabalho, entreajuda e cumplicidade.

Estes nove meses passaram depressa, mas não os vivi sozinha. Agradeço aos meus amigos por estarem presentes em todos os momentos e por todos os momentos incríveis que me proporcionaram. À Margarida, Sarah, Beatriz Santos, Beatriz Areias, Carlos, Marta, Simão, Madalena, Diana, Diogo, Maria João e aos meus afilhados, Dinis e Maria.

Um agradecimento especial aos meus pais, que sempre me permitiram escolher o meu caminho e que me proporcionaram tudo de bom para que eu pudesse chegar onde estou hoje. Às minhas irmãs, Ília e Mafalda, que sempre foram o meu porto seguro, que me incentivaram a querer mais e melhor, e que estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis, apoiando-me sempre. Dedico esta tese a elas e ao resto da minha família.

RESUMO

A presente tese aborda a produção de *scaffolds* através da tecnologia de *Binder-Jetting*. Este estudo teve como principal objetivo investigar e comparar as propriedades físicas, químicas e mecânicas de dois pós de hidroxiapatite, designados HAp-1 e HAp-2, com um pó de referência com elevado conteúdo de alumina (HAC), com vista à sua aplicação no processo de manufatura aditiva por *Binder-Jetting* (BJ).

Para tal, fez-se a caracterização de cada matéria-prima, utilizando técnicas tais como a análise granulométrica e microestrutural, a determinação de densidades, a análise térmica e química. Posteriormente, os 3 tipos de pós foram utilizados na impressão de provetes por BJ, com o intuito de avaliar o seu desempenho no processo.

Os resultados da análise granulométrica mostraram que a hidroxiapatite HAp-2 apresenta partículas mais finas e uma distribuição granulométrica mais estreita ($Span = 1,75$) em comparação com a hidroxiapatite HAp-1 ($Span = 3,01$) e com o pó de referência HAC ($Span = 8,38$).

Em relação à fluidez das matérias-primas, avaliada através da Razão de Hausner (RH), a HAp-2 apresentou uma fluidez mais limitada ($RH = 1,893$), o que pode ser explicado pelo seu menor tamanho de partícula e à maior tendência à coesão.

A análise por difração de raios X revelou que a HAp-2 possui uma cristalinidade superior à da HAp-1, evidenciada por picos mais estreitos e definidos, resultado do tratamento térmico que recebeu. Além disso, a HAp-2 contém uma pequena quantidade de carbonato de cálcio, que não foi identificada na HAp-1. Por sua vez, o pó HAC mostrou-se constituído principalmente por alumina, exibindo uma estrutura altamente cristalina.

Durante os ensaios de impressão, ficou claro que o pó de hidroxiapatite HAp-1 tem um bom espalhamento, resultando em camadas homogêneas. No entanto, a sua baixa afinidade com o ligante prejudicou a formação adequada das peças. Por outro lado, a HAp-2 mostrou uma afinidade muito maior com o ligante, embora o seu espalhamento tenha sido irregular, deixando algumas áreas descobertas. O pó de referência HAC, apesar de ter apresentado bons resultados durante a impressão, mostrou inconsistências nos testes de ângulo de contato, o que pode estar ligado a variações experimentais.

A análise do ângulo de contato entre os líquidos (água e ligante) e os diferentes provetes revelou que todos os materiais são hidrofílicos, absorvendo os líquidos testados em maior ou menor grau. A HAp-2 destacou-se como o material com maior capacidade de absorção, tanto para a água como para o ligante, após apenas 1s.

Com este estudo, conclui-se que a otimização da impressão por *Binder-Jetting* de hidroxiapatite exige uma abordagem multifatorial, onde a escolha do pó, a formulação do ligante, as condições ambientais e os parâmetros do equipamento devem ser ajustados de forma integrada, garantindo a produção de peças com qualidade, precisão e integridade estrutural adequadas para aplicações biomédicas.

ABSTRACT

This thesis addresses the production of scaffolds using Binder-Jetting technology. This study aimed to investigate and compare the physical, chemical, and mechanical properties of two hydroxyapatite powders, referred to as HAp-1 and HAp-2, against a reference powder with a high alumina content (HAC), with a view to their potential application in the additive manufacturing process of Binder Jetting (BJ).

To achieve this, each raw material was characterized using techniques such as particle size analysis, microstructural analysis, density measurements, thermal and chemical analysis, and, finally, contact angle measurements to assess the affinity between the binder used in printing and the powder.

The results of the particle size analysis showed that hydroxyapatite HAp-2 has finer particles and a narrower particle size distribution (Span = 1.75) compared to HAp-1 (Span = 3.01) and the reference powder HAC (Span = 8.38).

Regarding the flowability of the raw materials, assessed through the Hausner Ratio (HR), HAp-2 exhibited more limited flowability (HR = 1.893), which can be explained by its smaller particle size and higher tendency toward cohesion.

X-ray diffraction analysis revealed that HAp-2 has higher crystallinity than HAp-1, as evidenced by sharper and more defined peaks, resulting from the thermal treatment it underwent. Additionally, HAp-2 contains a small amount of calcium carbonate, which was not identified in HAp-1. The HAC powder, in turn, was mainly composed of alumina and exhibited a highly crystalline structure.

During the printing tests, it became clear that the HAp-1 powder showed good spreading behavior, resulting in homogeneous layers. However, its low affinity with the binder hindered proper part formation. On the other hand, HAp-2 showed much greater binder affinity, although its spreading was irregular, leaving some areas uncovered. The reference HAC powder, despite delivering good results during printing, showed inconsistencies in the contact angle tests, which may be related to experimental variations.

The contact angle analysis between the liquids (water and binder) and the different specimens revealed that all materials are hydrophilic, absorbing the tested liquids to varying degrees. HAp-2 stood out as the material with the highest absorption capacity for both water and binder after just 1 second.

From this study, it is concluded that optimizing Binder-Jetting printing of hydroxyapatite requires a multifactorial approach, in which the choice of powder, binder formulation, environmental conditions, and equipment parameters must be adjusted in an integrated manner to ensure the production of parts with quality, precision, and structural integrity suitable for biomedical applications.

1 ÍNDICE

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
<i>Índice de figuras</i>	<i>vii</i>
<i>Índice de Tabelas</i>	<i>ix</i>
1. Introdução	1
2. Estado da Arte	3
2.1 Engenharia de Tecidos	3
2.1.1 Tecido ósseo	4
2.1.2 Enxertos para regeneração óssea	6
2.1.3 <i>Scaffolds</i> para regeneração óssea	7
2.1.4 Materiais biocerâmicos	10
2.2 Fosfatos de cálcio	12
2.3 Manufatura aditiva	14
2.3.1 Manufatura aditiva de cerâmica	14
2.3.2 Tecnologias de manufatura aditiva	14
2.3.3 Binder-Jetting	16
3. Materiais e Métodos experimentais	19
3.1 Materiais	19
3.2 Métodos	20
3.2.1 Distribuição de tamanho de partícula	20
3.2.2 Humidade relativa	20
3.2.3 Análise microestrutural	20
3.2.4 Densidades e Razão de Hausner	21
3.2.5 Análise mineralógica	22
3.2.6 Análise térmica	24
3.2.7 Análise química	24
3.2.8 Processamento e caracterização dos provetes	25
3.2.8.1 Determinação da densidade	26
3.2.8.2 Determinação do ângulo de contacto	27
4. Resultados e discussão	30
4.1 Caracterização de pós	30
4.1.1 Análise granulométrica	30
4.1.2 Análise microestrutural	33
4.1.3 Densidades e Razão de Hausner	35
4.1.4 Análise mineralógica	37
4.1.5 Análise térmica e análise química	40
4.2 Análise dos provetes	43
4.2.1 Provetes de HAC	43
4.2.2 Provetes de hidroxiapatite	47
5. Conclusão	51
6. Estudos futuros	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Anatomia do osso (adaptado de Putra et al., 2020).....	4
Figura 2 - Regeneração do tecido ósseo através de um <i>scaffold</i> compósito, à base de hidroxiapatite, microfibras e biovidro ((HPB <i>scaffold</i>) adaptado de (Ryu et al., 2019)	10
Figura 3 - Tecnologias de manufatura aditiva usadas em materiais cerâmicos	14
Figura 4 - Sistema de impressão de Binder-Jetting (adaptado de Alexandra P, 2024)	17
Figura 5 - Etapas do processo de produção de peças por BJ (adaptado de Du et al., 2020).....	18
Figura 6 - Balança de humidade.....	20
Figura 7 - SEM Phenom ProX de bancada.....	21
Figura 8 - Molde de prensagem	23
Figura 9 - Analisador de DRX	23
Figura 10 - Analisador de STA Netzch Jupiter.....	24
Figura 11 - Analisador de FRX.....	25
Figura 12 – Impressora 3D	25
Figura 13 - Esquema de processamento dos provetes de HAC.....	26
Figura 14 – <i>Kit</i> de medição da densidade aparente dos provetes	27
Figura 15 - Ângulo de contacto	28
Figura 16 – Prensa hidráulica manual	28
Figura 17 – Matéria-prima moldada.....	29
Figura 18 – Medidor do ângulo de contacto.....	29
Figura 19 – Curvas cumulativas de distribuição granulométrica	30
Figura 20 - Curvas diferenciais de distribuição granulométrica.....	31
Figura 21 - Tratamento térmico da HAp-1 com vista à obtenção da HAp-2.....	33
Figura 22 - Micrografias de SEM do material HAp-1.....	33
Figura 23 - Micrografias de SEM do material HAp-2.....	34
Figura 24 - Micrografias de SEM do material HAC	35
Figura 25 - Difractograma da hidroxiapatite HAp-1.....	37
Figura 26 - Difractograma da hidroxiapatite HAp-2.....	37
Figura 27 - Difractograma do material HAC	39
Figura 28 – Termograma da HAp-1	40

Figura 29 - Termograma da HAp-2	40
Figura 30 - Termograma da HAC	42
Figura 31 – Provetes de HAC (A - Provetes sinterizados a 1200 °C; B - Provetes pré-sinterizados a 1200 °C e retificados; C - Provetes sinterizados a 1400 °C e 1600 °C; D - Provetes sinterizados a 1800 °C)	44
Figura 32 – Densidade aparente e volúmica dos provetes de HAC	45
Figura 33 – Porosidade dos provetes de HAC	46
Figura 34 -Imagem da camada de HAp-1 após a impressão.....	47
Figura 35 - Imagem da camada de HAp-2 após a impressão	48
Figura 36 – Ângulo de contacto entre o ligante/água e os pós de HAp-1, Hap-2 e HAC	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Funções das células ósseas (adaptado de Zastulka et al., 2023)	5
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do osso compacto ((cortical) e esponjoso (trabecular) adaptado de (Almeida Filho et al., 2007)	9
Tabela 3 - Fosfatos de cálcio atualmente utilizados na área biomédica (adaptado de (Kalita et al., 2007).....	12
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens de cada tipo de tecnologia da manufatura aditiva usado para cerâmica (adaptado de Du et al., 2020).....	15
Tabela 5 - Critérios para selecionar a tecnologia a usar em materiais cerâmicos (adaptado de Lakhdar et al., 2021)	16
Tabela 6 – Materiais usados (NanoXIM.HAp202, 2024).....	19
Tabela 7 - Diâmetro das partículas para as várias matérias-primas.....	31
Tabela 8 - Valores de <i>Span</i> para as várias matérias-primas.....	32
Tabela 9 – Valores de densidade e Razão de Hausner (HR) para cada matéria-prima	35
Tabela 10- Valores de referência da Razão de Hausner (adaptado de Leonor et al., 2021).....	36
Tabela 11– Quantidade relativa de compostos em HAp-1 e HAp-2.....	38
Tabela 12 - Quantidade relativa de compostos em HAC.....	39
Tabela 13– Humidade relativa de cada uma das matérias-primas	42
Tabela 14 - Análise química da HAp-1 e HAp-2	43
Tabela 15– Valores do ângulo de contacto ao fim de 1 segundo.....	50

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, a engenharia de materiais é fundamental na área da biomedicina, especialmente no que respeita à aplicação de implantes ósseos. O aumento significativo da esperança média de vida, resultado da evolução tecnológica e científica na área da saúde e, também, do contributo da melhoria dos cuidados de saúde prestados à população, tem-se traduzido no envelhecimento da população e, conseqüentemente, no aparecimento de vários problemas de saúde, nomeadamente aqueles que afetam o tecido ósseo. Apesar de o osso humano possuir capacidade de cura e regeneração, nem sempre ele consegue recuperar, especialmente em casos de fraturas que não consolidam, acidentes graves, idade avançada ou tumores ósseos. Para melhorar a qualidade de vida dos pacientes, a comunidade científica procura um novo desafio que permita a busca de substitutos para a reparação e regeneração do tecido ósseo (Qu, 2020).

A Engenharia de Tecidos tem o objetivo de substituir ou restaurar tecidos do corpo humano que perderam a sua funcionalidade ou se encontram danificados. Para tal, podem ser usados *scaffolds*, como suportes para o crescimento celular, na reparação do osso, obtidos através de manufatura aditiva, que consiste num processo de impressão em 3D (Ahn et al., 2021).

Uma das necessidades atuais da Engenharia de Tecidos é fabricar estruturas porosas, com materiais biocompatíveis, como os biocerâmicos, que fornecem um suporte temporário para reparar e regenerar o tecido desejado (Bose et al., 2021).

Os biocerâmicos são materiais inorgânicos, constituídos por elementos metálicos e não metálicos ligados quimicamente entre si, que tiveram e continuam a ter um papel crucial no desenvolvimento de biomateriais. São diversos os campos de aplicação destes materiais, desde instrumentos de diagnóstico (como termómetros e fibras para endoscopia), dispositivos para reconstrução odontológica e maxilo-facial, válvulas cardíacas, traqueias artificiais, preenchimento ósseo e, mais recentemente, a fabricação de *scaffolds* (estruturas porosas, tridimensionais, que servem de suporte ao crescimento celular) para engenharia do tecido ósseo.

O vasto campo de aplicação dos biocerâmicos em regeneração óssea deve-se à sua biocompatibilidade, osteocondutividade/osteoindutividade e composição química semelhante ao componente inorgânico/mineral do osso humano. Além disso, alguns biocerâmicos são bioativos, isto é, interagem com o tecido circundante, estimulam a cura e o organismo a responder ao material como se este fosse um tecido natural, e são ainda biorreabsorvíveis, ou seja, sofrem degradação por ação química ou biológica sendo lentamente reabsorvidos e substituídos por células em crescimento. Dentro dos biocerâmicos que cumprem estas funções, destacam-se o fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e a hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) na forma nanométrica (Yang et al., 2016).

O objetivo principal do presente estudo consistiu em produzir *scaffolds* biocerâmicos, através de manufatura aditiva, usando a tecnologia de *Binder-Jetting* (BJ). Por se tratar

de uma técnica viável, esta metodologia permite o fabrico de peças, com geometrias complexas, num curto espaço de tempo, de forma repetível e económica.

No presente estudo, os materiais usados para a produção dos *scaffolds* foram dois tipos de hidroxiapatite e um material específico para BJ, de origem comercial, para comparação.

A presente tese encontra-se organizada em 6 capítulos principais. À presente Introdução (capítulo 1), onde se contextualiza o tema da tese e se apresentam os objetivos gerais do trabalho, segue-se o capítulo 2, intitulado Estado da Arte. Neste capítulo faz-se uma revisão da literatura científica relevante, nomeadamente uma análise dos princípios fundamentais da Engenharia de Tecidos, com foco na regeneração do tecido ósseo, nos vários tipos de enxertos (de origem biológica) disponíveis, nas características desejáveis de um *scaffold*, nos materiais biocerâmicos usados para a sua produção, em especial nos fosfatos de cálcio e, por último, o capítulo termina com a apresentação das várias tecnologias de manufatura aditiva, com foco no método de *Binder Jetting*, uma técnica promissora para a produção de estruturas porosas e complexas, adequadas ao fabrico de *scaffolds* personalizados.

No capítulo 3, Materiais e Métodos Experimentais, são descritas todas as metodologias utilizadas para a caracterização dos pós cerâmicos e dos *scaffolds* produzidos.

No capítulo 4, Resultados e Discussão, são apresentados os resultados obtidos através das metodologias descritas, acompanhados de uma discussão crítica. Os resultados experimentais são, sempre que possível, comparados com a literatura e analisados à luz dos objetivos da tese.

No capítulo 5 são sintetizadas as principais conclusões do trabalho, evidenciando o cumprimento dos objetivos propostos. Por fim, no capítulo 6, são sugeridas direções para trabalhos futuros, como a otimização do processo de fabrico ou o desenvolvimento de novas formulações de materiais.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Engenharia de Tecidos

A Engenharia de Tecidos é uma vertente da Bioengenharia, estando particularmente relacionada com o desenvolvimento de biomateriais. É uma área que combina estruturas, células e moléculas biológicas, com o propósito de criar tecidos funcionais (Bilal Cinici et al., 2024).

Os objetivos da Engenharia de Tecidos baseiam-se em restaurar, manter, melhorar ou substituir tecidos biológicos danificados ou perdidos. Para que estes objetivos sejam alcançados é necessário cultivar células em laboratório (*in vitro*), garantindo que elas apresentem um comportamento semelhante ao das células do corpo humano (*in vivo*). Para que este processo seja bem-sucedido, é fundamental que o ambiente em que as células se encontram seja cuidadosamente controlado, assegurando que parâmetros como a temperatura, o pH, a concentração de oxigénio e a concentração de nutrientes, mimetizem o nicho fisiológico do organismo por forma a promover a proliferação, diferenciação e maturação celular.

Para reparar os tecidos danificados, ou preservá-los, é necessário que estejam presentes os três componentes principais da Engenharia de Tecidos:

- as células-tronco - são células que têm a capacidade de se diferenciarem em vários tipos de células, como é o exemplo das células embrionárias; já as células-tronco adultas podem diferenciar-se em diversos tipos de células, dependendo da sua origem no corpo humano;
- *scaffolds* - são estruturas tridimensionais, porosas, que suportam o crescimento de células-tronco, que se irão diferenciar no tipo de célula ou tecido desejado; o *scaffold* deve ser biocompatível, quando entra em contacto com os tecidos, e isso implica que o material de que é feito não seja tóxico e que durante a sua reabsorção não liberte partículas que possam irritar os tecidos;
- sinalizadores - são moléculas bioativas que afetam o comportamento das células e que influenciam a diferenciação das células-tronco; estas moléculas podem ser adicionadas ao meio de cultivo ou incorporadas nos *scaffolds* durante o seu fabrico.

Atualmente, as principais aplicações da Engenharia de Tecidos é a produção de tecido ósseo e tecidos moles, como a pele. No entanto, existem vários desafios a serem superados e algumas limitações como a vascularização adequada das construções teciduais e a integração funcional com os tecidos do hospedeiro após o transplante (Bilal Cinici et al., 2024).

A anatomia do osso e as suas principais funções serão o tema da secção que se segue.

2.1.1 Tecido ósseo

Os ossos podem considerar-se biomateriais porosos que sustentam os órgãos, músculos e outros tecidos do corpo humano (Barba et al., 2019). A sua estrutura e as suas propriedades mecânicas são importantes para o bom funcionamento do tecido ósseo. De uma forma geral, o movimento, a sustentação, assim como a proteção de tecidos moles, armazenamento de cálcio, fosfato e medula óssea, são algumas das funções mais relevantes do osso (Ramesh et al., 2013).

A Figura 1 representa a anatomia do osso. O osso possui duas estruturas básicas: a parte interna, conhecida como osso esponjoso ou trabecular, e a parte mais externa, designada de osso cortical. O osso esponjoso apresenta uma porosidade que pode variar de 50 a 90%, enquanto o osso cortical possui uma porosidade de aproximadamente 10 %. A diferença na porosidade destes dois tipos de osso é devida a uma gama alargada de propriedades mecânicas do tecido ósseo. De facto, as tensões de cedência à compressão podem variar entre 0,5 e 200 MPa e o módulo de Young entre 0,5 e 20 GPa (Putra et al., 2020).

O osso é composto por uma fase inorgânica, que constitui 65-70%, e por uma fase orgânica, que representa 35-30% da totalidade do mesmo (Masseli et al., 2021). A parte inorgânica é composta por hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) que se encontra depositada dentro da matriz orgânica e em grande parte é constituída por colagénio tipo I, por proteoglicanos e glicoproteínas (Putra et al., 2020).

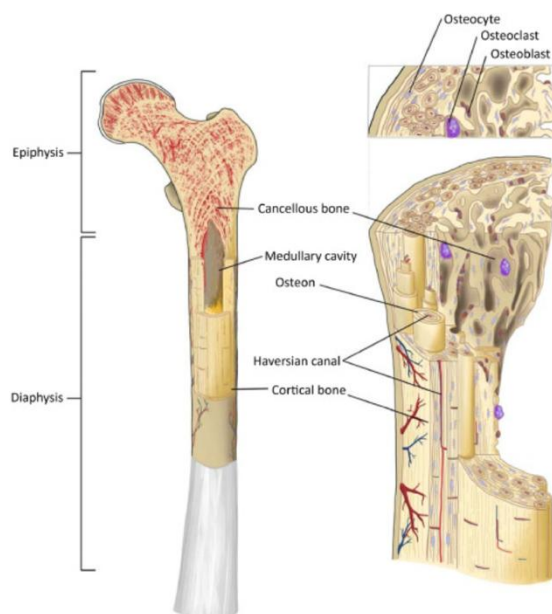


Figura 1 - Anatomia do osso (adaptado de Putra et al., 2020)

A macroporosidade da fase inorgânica do osso é capaz de induzir a adesão celular e fornecer canais para o transporte de resíduos metabólicos e nutrientes e melhorar a mecânica entre enxertos ósseos e tecidos (Ke & Bose, 2018).

O colagénio é responsável pela resistência elástica do osso e atua como matriz, para que, ocorra a deposição e crescimento de sais minerais.

No tecido ósseo estão presentes 3 tipos de células, cada um com uma função específica, conforme mostra a

Tabela 1 (Putra et al., 2020).

Tabela 1 - Funções das células ósseas (adaptado de Zastulka et al., 2023)

Tipo de células	Função
Osteoblasto	-Formação óssea; -Síntese de proteínas extracelulares.
Osteócito	- Influencia a remodelação óssea na sua integridade.
Osteoclasto	- Reparação e remodelação óssea; - Reabsorção da matriz óssea.

Os osteoblastos são responsáveis pela formação de osso num processo designado por remodelação óssea. São provenientes de células estaminais e mesenquimais, localizam-se ao longo da estrutura óssea, correspondendo a 4 - 6% da totalidade das células ósseas residentes. Na síntese de matéria orgânica do osso, os osteoblastos dividem o processo em duas partes, começando pela deposição da matriz orgânica e subsequente mineralização. Quando os osteoblastos se envolvem inteiramente na matriz óssea calcificada, ficam presos em cavidades denominadas de lacunas ou osteoplastos, diferenciando-se para um outro tipo de célula, o osteócito.

Os osteócitos são as células mais abundantes na estrutura óssea (perfazendo 90-95% da totalidade da mesma) e, como mencionado, são originados pela diferenciação dos osteoblastos. Inserem-se em cavidades rodeadas de matriz óssea mineralizada. Por serem células altamente ramificadas têm a capacidade de se ligarem entre si, assim como, às células da superfície óssea. Estas ligações formam uma rede de comunicação entre eles, por forma a conseguirem captar e transmitir eventuais variações que ocorram na matriz óssea. Desta forma tornam-se células cruciais na comunicação do tecido e na regulação do equilíbrio entre os agentes de remodelação.

Os osteoclastos são células gigantes multinucleadas. No processo de remodelação óssea são responsáveis pela reabsorção de osso, por isso são consideradas as células com maior importância na dinâmica dos processos de remodelação dos tecidos duros.

Apesar do osso aparentar ser um material inerte e sem atividade, os seus constituintes estão em constante equilíbrio dinâmico. De facto, as células que vão morrendo vão sendo repostas. Isto ocorre porque o osso é capaz de se reabsorver sob ação dos osteoclastos e de formar um novo osso de substituição por via dos osteoblastos. Adicionalmente, a fase mineral e o colagénio estão também constantemente a serem reabsorvidos e depositados durante a vida de um indivíduo saudável. A este processo dá-se o nome de remodelação óssea, na qual os osteócitos estão envolvidos como mecanossensores e como reguladores de todo o processo (De et al., 2007).

2.1.2 Enxertos para regeneração óssea

Apesar do osso humano possuir a capacidade de se regenerar por si próprio, quando os defeitos ósseos ocorrem numa grande extensão, por exemplo devido à ocorrência de fraturas, perda óssea e a doenças associadas ao tecido ósseo, como artrite reumatoide, osteoartrose, osteoporose, entre outras, é necessário efetuar tratamentos clínicos, muitas vezes, com recurso à transplantação.

Os enxertos ósseos de origem natural (ou biológica) podem ser classificados em autoenxerto, aloenxerto e xenoenxerto.

Autoenxerto

Este tipo de enxerto consiste na remoção de uma parte do corpo para posterior implante noutra parte do corpo, ou seja, o dador e recetor são o mesmo indivíduo. Uma vez que o enxerto ósseo é proveniente do próprio indivíduo, a integração no osso hospedeiro é mais rápida e completa. O autoenxerto é o procedimento mais utilizado e também o mais desejado no que toca ao tratamento de doenças que afetam o tecido ósseo. No entanto, os autoenxertos podem apresentar algumas desvantagens relacionadas com complicações a nível da recolha do tecido ósseo, nomeadamente, limitações na área doadora, necessidade de uma cirurgia adicional, hemorragia, hematoma, infeção, dor crónica, custos associados elevados, etc.

Aloenxerto

Um aloenxerto corresponde a um enxerto recolhido de um indivíduo e transplantado noutro, ambos da mesma espécie. Tendo em vista as limitações apresentadas pelos autoenxertos, nomeadamente no que se refere à disponibilidade de material, os aloenxertos pretendem substituí-los. Quando se comparam os aloenxertos com os autoenxertos, os primeiros acusam mais falhas, nomeadamente, uma maior incidência de rejeições imunogénicas, infeções, transmissão de doenças/agentes patogénicos e mesmo problemas relacionados com questões éticas.

Xenoenxerto

Um xenoenxerto é um material de substituição proveniente de uma espécie animal diferente do recetor como por exemplo de espécies bovinas, porcinas, equinas, etc. A principal desvantagem deste tipo de material é mesmo o risco de transmissão de doenças do animal para a espécie humana.

Uma vez que a utilização de enxertos de origem natural apresenta diversas limitações tais como, potenciais riscos de transmissão de doenças, infecção ou rejeição do hospedeiro, baixa disponibilidade, entre outras, a Engenharia de Tecidos propõe-se contornar estas limitações arquitetando estruturas designadas de *scaffolds* que combinam células progenitoras ósseas e fatores de crescimento para estimular as células, com vista a promover a reparação e regeneração óssea. Desta forma, os *scaffolds* constituem a estrutura e o ambiente mais apropriado para a adesão, migração, proliferação e diferenciação celular em contexto de Engenharia de Tecidos.

2.1.3 Scaffolds para regeneração óssea

Os *scaffolds* são estruturas tridimensionais, altamente porosas, que fornecem um suporte estrutural e um ambiente compatível para o crescimento e proliferação de células, tomando uma configuração análoga à do tecido ou órgão do organismo vivo que pretendem reparar ou substituir. Atualmente a utilização destas estruturas são muito comuns em regeneração do tecido ósseo.

Os *scaffolds* podem ser produzidos através de diferentes tipos de materiais, que variam conforme a aplicação pretendida e as características desejadas para o suporte tridimensional. Esses materiais podem ser classificados, de forma geral, em quatro grandes grupos: naturais, sintéticos, compósitos e biocerâmicos.

Os materiais naturais, como o colágeno, a quitina, o alginato ou a gelatina, são amplamente utilizados devido à sua excelente biocompatibilidade e semelhança com a matriz extracelular dos tecidos biológicos. No entanto, apresentam limitações em termos de estabilidade mecânica e reprodutibilidade entre lotes.

Os materiais sintéticos, como o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(ácido glicólico) (PGA) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), oferecem maior controlo sobre as propriedades físico-químicas, como a porosidade, a resistência e a taxa de degradação. Apesar disso, muitas vezes é necessário recorrer a modificações destes materiais com vista a melhorar a sua bioatividade e adesão celular.

Os materiais compósitos combinam componentes naturais e sintéticos com o objetivo de reunir as vantagens de ambos, nomeadamente a biocompatibilidade dos primeiros e as propriedades mecânicas ajustáveis dos segundos. Esta abordagem

híbrida permite o desenvolvimento de *scaffolds* com características otimizadas para aplicações específicas.

Por fim, os biocerâmicos, como a hidroxiapatita, o fosfato tricálcio ou o biovidro, são particularmente relevantes para aplicações em regeneração óssea, devido à sua elevada bioatividade, osteocondução e semelhança com a fase mineral do osso natural. Apesar da sua fragilidade mecânica, podem ser combinados com polímeros para melhorar o desempenho estrutural do *scaffold*.

De realçar que a escolha do material mais adequado para a produção do *scaffold* depende de diversos fatores, como o tipo de tecido a ser regenerado, a taxa de biodegradação desejada, a resposta imunológica esperada e a facilidade de processamento.

Todavia, para cumprirem a função a que estão destinados, todos os *scaffolds* devem obedecer a determinados requisitos como, biocompatibilidade, biodegradabilidade, estrutura porosa com poros interligados, propriedades mecânicas adequadas e, os destinados à regeneração óssea, devem ainda possuir propriedades de osteocondução e de osteoindução.

Os materiais usados na preparação de um *scaffold*, devem ser biodegradáveis, ou seja, não podem causar nenhum tipo de resposta inflamatória, nem demonstrar imunogenicidade ou citotoxicidade. Por outro lado, devem ser capazes de se degradarem de forma controlada e ajustada, em subprodutos biocompatíveis, numa janela de tempo adequada para que o novo tecido possa substituir o suporte e, simultaneamente, garantir suporte estrutural para o tecido que se encontra ainda em regeneração.

A porosidade, o diâmetro dos poros e a interconectividade dos mesmos são importantes para a formação de tecido novo, uma vez que facilitam a difusão de nutrientes, o transporte de substâncias ativas e de oxigênio e a vascularização do tecido recém-formado (Ly et al., 2022; Fook et al., 2010).

Estudos encontrados na literatura referem que os valores para a porosidade devem situar-se entre 60 a 80 % (Xiao et al., 2008) e deverá incluir uma gama de macroporosidade, com poros de tamanho superior a 50 μm , de forma a promover o transporte de células e iões contribuindo para uma boa osteogénese, e uma outra gama de microporosidade, com poros de tamanho inferior a 20 μm , contribuindo para um aumento da área superficial, facilitando a adsorção de proteínas, o aumento da solubilidade iónica e fornecendo pontos de fixação para os osteoblastos (Polak et al., 2011).

As propriedades mecânicas dos *scaffolds* são fortemente influenciadas pela porosidade e tamanho dos poros. No entanto, o comportamento mecânico destas estruturas tridimensionais deve aproximar-se ao do tecido ósseo nativo, até que se forme um novo tecido que ocupe toda a matriz de suporte. Normalmente, as características avaliadas nos *scaffolds* são a resistência à compressão, a resistência à tração e à rigidez e o módulo de Young. Segundo dados encontrados na literatura, o valor destes

parâmetros para o osso nativo cortical (compacto) e trabecular (esponjoso) encontram-se resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do osso compacto ((cortical) e esponjoso (trabecular) adaptado de (Almeida Filho et al., 2007)

Propriedades	Osso compacto	Osso esponjoso
Resistencia à compressão (MPa)	170-193	7-10
Resistência à tração e flexão (MPa)	50-150	10-20
Módulo de Young	14-20	0,05-0,5

Conforme anteriormente mencionado, para a integração dos *scaffolds* em regeneração de tecido ósseo, estes materiais devem ainda possuir propriedades de osteocondução e de osteoindução.

A osteocondução é uma propriedade física e estrutural da superfície dos biomateriais ósseos que não está presente em todos os biomateriais ósseos. Trata-se de uma característica essencial para a osteointegração, mas subestimada nos enxertos ósseos naturais ou sintéticos. Os biomateriais osteocondutivos apresentam qualidades estruturais tridimensionais que se caracterizam pela sua porosidade na superfície, facilitando assim a migração de células tronco mesenquimatosas, osteoblastos, osteócitos, condroblastos e condrócitos para o interior da estrutura tridimensional, promovendo assim, a sua proliferação (Luís & Carreira, 2023).

Já a osteoindução é definida como a estimulação química de células-tronco mesenquimais humanas em osteoblastos que formam o osso, induzindo assim a osteogênese. A osteoindução é demonstrada pela capacidade de um material formar osso num local ectópico. Entre muitos materiais, destaca-se a cerâmica de fosfato de cálcio, que demonstrou ser capaz de desempenhar um papel osteoindutor em vários estudos já realizados (Denry & Kuhn, 2016).

Figura 2 ilustra, de uma forma muito simplista, o processo de regeneração do tecido ósseo utilizando para tal um *scaffold* compósito. Neste caso, o defeito ósseo é

preenchido com a estrutura tridimensional compósita, à base de hidroxiapatite, microfibras e biovidro, que não só mimetiza o osso esponjoso humano, mas também serve de suporte à migração celular, promovendo assim a regeneração de osso novo.

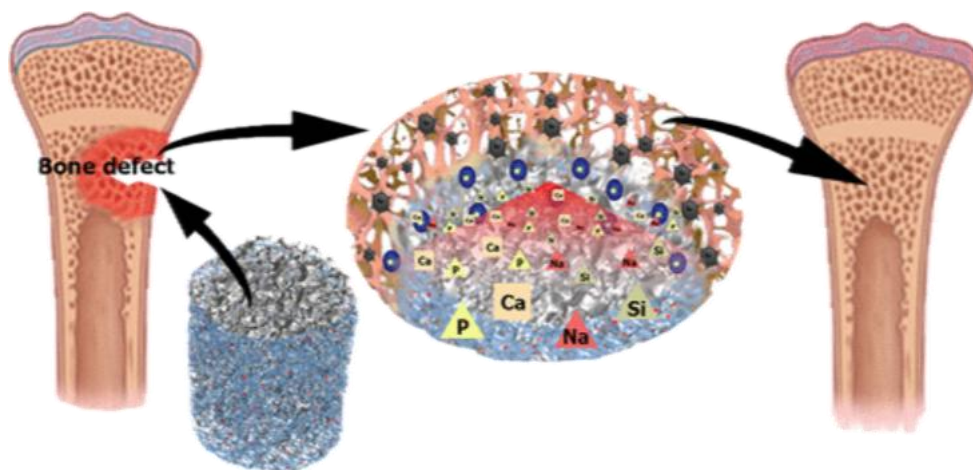


Figura 2 - Regeneração do tecido ósseo através de um *scaffold* compósito, à base de hidroxiapatite, microfibras e biovidro ((HPB *scaffold*) adaptado de (Ryu et al., 2019)

Visto que os *scaffolds* desenvolvidos neste trabalho para substituição ou regeneração óssea são baseados em materiais biocerâmicos, o próximo capítulo será dedicado à abordagem deste tipo de material.

2.1.4 Materiais biocerâmicos

A classificação dos materiais cerâmicos em bioinertes, bioativos ou bioabsorvíveis fundamenta-se na natureza da interação biológica estabelecida com o tecido hospedeiro, a qual influencia diretamente a sua integração e desempenho em ambiente biológico.

Os cerâmicos bioinertes, como a alumina (Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2), apresentam uma interação mínima com os tecidos biológicos, mantendo estabilidade química e estrutural em ambiente fisiológico, sem induzir resposta biológica significativa (Hench, 2002). Estes materiais são, portanto, indicados principalmente para aplicações que requerem resistência mecânica e durabilidade, como é o caso de próteses articulares

Por outro lado, os cerâmicos bioativos, como o biovidro e a hidroxiapatita, são capazes de estabelecer uma ligação direta com o tecido ósseo por meio da formação de uma camada de apatite na interface material-tecido, promovendo a osteointegração (Hench, 1991). Estes materiais são amplamente utilizados em

enxertos ósseos e implantes onde a regeneração e a integração funcional são desejáveis.

Já os cerâmicos bioabsorvíveis, como os fosfatos de cálcio reabsorvíveis (por exemplo o β -fosfato tricálcico), são projetados para serem gradualmente degradados e substituídos pelo novo tecido formado ao longo do tempo (LeGeros, 2002). A taxa de reabsorção destes materiais deve ser compatível com a velocidade de regeneração tecidual, garantindo assim o suporte temporário sem comprometer a biocompatibilidade ou a integridade funcional da estrutura tratada.

As biocerâmicas têm vindo a ser utilizadas há mais de 50 anos na reparação e substituição de tecidos duros danificados, sobretudo devido à sua elevada biocompatibilidade, propriedades osteocondutivas e/ou osteoindutivas, além da sua composição semelhante à do componente inorgânico do tecido ósseo. Materiais como a alumina, a zircónia, a hidroxiapatita, os fosfatos tricálcicos e os vidros bioativos destacam-se entre as principais classes de biocerâmicas, tendo desempenhado um papel fundamental no avanço da indústria de cuidados em saúde e na melhoria da qualidade de vida dos pacientes (Kumar et al., 2019).

Num curto espaço de tempo, as biocerâmicas passaram a ser amplamente aplicadas em diversas áreas da medicina e odontologia, incluindo substituições articulares (anca e joelho), implantes dentários, reconstrução de tendões e ligamentos, tratamento de doenças periodontais, reconstrução maxilofacial, aumento e estabilização do osso maxilar, além de serem utilizadas como revestimentos bioativos para implantes metálicos, entre outras aplicações (Garrido et al., 2010).

A biocerâmica pode ainda ser usada como substituto ósseo de modo a aumentar ou substituir as partes danificadas do sistema músculo-esquelético. A biocompatibilidade, bioatividade, biodegradação e osteocondução dos materiais biocerâmicos muito têm contribuído para a sua utilização na área biomédica. De uma forma geral, a biocerâmica não induz qualquer tipo de reação imunológica ou tóxica, não apresenta riscos de transmissão de patologias infecto-contagiosas nem de degradação proteica devido às suas características sintéticas (Woodard et al., 2007).

As principais vantagens destes materiais são a biocompatibilidade, a segurança que oferecem quando implantados *in vivo*, a elevada disponibilidade e a relação custo/benefício. No entanto, também apresentam algumas limitações, como a baixa resistência mecânica, ausência de uma fase orgânica, nalguns casos a presença de impurezas e falta de homogeneidade no tamanho e forma das partículas (Ebrahimi et al., 2017).

Os materiais biocerâmicos mais utilizados atualmente na produção de *scaffolds* para regeneração óssea, incluem materiais à base de fosfatos de cálcio, tais como a hidroxiapatite (HAp) e o fosfato tricálcico (TCP), pois são quimicamente semelhantes à componente inorgânica do osso e, por isso, apresentam boa biocompatibilidade e bioatividade.

2.2 Fosfatos de cálcio

Atualmente, os fosfatos de cálcio (CaP) mais utilizados, tanto em odontologia como em ortopedia, apresentam-se na Tabela 3. Eles têm sido utilizados no campo da engenharia biomédica, principalmente o fosfato tricálcico que é reabsorvível e a hidroxiapatite que é bioativa. Estas biocerâmicas têm elevada atividade biológica quando comparadas com outras biocerâmicas como a alumina, a zircônia, a ALCAP (cerâmica de fosfato de cálcio e alumínio), a ZCAP (cerâmica de óxido de fosfato de cálcio e zinco), a ZSCAP (cerâmica de fosfato de cálcio e sulfato de zinco) e a FECAP (cerâmica de fosfato de cálcio férrico). No entanto, a alumina (Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2) são materiais de elevada densidade, com elevada resistência mecânica e resistência à corrosão. Ambas são biocompatíveis e bioinertes, sendo utilizados para substituição das articulações de anca e de joelho.

Os fosfatos de cálcio, quando utilizados como implantes no organismo, oferecem suporte estrutural, prevenindo fenômenos de proteção contra o *stress* e minimizando reações adversas dos tecidos decorrentes da toxicidade iônica associada a *stents* ou próteses metálicas (Materiais et al., 2016).

Os CaP são quimicamente estáveis e apresentam uma composição química semelhante à fase mineral do osso. Apesar desta semelhança, apresentam algumas limitações, como a falta de colágeno o que conduz à baixa resistência mecânica e alta fragilidade mecânica destes materiais. Estas limitações tornam os CaP inadequados a aplicações protéticas de suporte de carga, nas quais os implantes metálicos são mais resistentes e por norma os mais utilizados (Fiume et al., 2021). Por outro lado, os CaP são compostos por íons comumente encontrados no ambiente fisiológico, o que os torna altamente biocompatíveis. Além disso, são resistentes ao ataque microbiano e a alterações de pH.

Tabela 3 - Fosfatos de cálcio atualmente utilizados na área biomédica (adaptado de (Kalita et al., 2007))

Fase	Fórmula Química	Relação Ca/P	Densidade (g/cm ³)
Hidroxiapatite (HA)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	10/6	3,16
α -Fosfato tricálcico (α -TCP)	$Ca_3(PO_2)_2$	3/2	2,86
β -Fosfato tricálcico (β -TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	3/2	3,07
Fosfato tetracálcico (TTCP)	$Ca_4P_2O_9$	2/1	3,05

No presente estudo foi utilizada hidroxiapatite (HA) como fosfato de cálcio para a produção de *scaffolds* através de técnicas de manufatura aditiva. A hidroxiapatite desempenha um papel fundamental na biomineralização do organismo humano, na inibição do crescimento de diversos tipos de células cancerígenas, na veiculação de fármacos, na reparação do esmalte dentário e como componente em cimentos ósseos injetáveis. (Gomes et al., 2019).

A HA é uma biocerâmica porosa, constituída principalmente pelos elementos cálcio, fósforo e oxigênio, sendo a razão molar entre o cálcio e o fósforo é de 1,67. A sua fórmula molecular é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Apresenta elevada estabilidade para valores de pH superiores a 4,3 e é adequada para ser introduzida no organismo vivo (notar que o pH fisiológico é 7,3) (Pires et al., 2015). É uma cerâmica bioativa que interage com o tecido circundante fazendo com que o organismo responda ao implante como se fosse um tecido natural. Para além disso, é bioabsorvível, não gera metabólitos que impedem a osteogénese e, por isso, é bastante biocompatível, e apresenta boa osteocondutividade.

Assim, quando a hidroxiapatite (HA) é introduzida *in vivo* e interage com o tecido ósseo, desenvolvem-se forças de tensão na interface material-tecido, resultantes da diferença entre os módulos de elasticidade do osso e do material (Ferreira et al., 2022). Subsequentemente, o tecido ósseo cresce e regenera-se por meio do processo de substituição óssea. Os produtos baseados em HA podem ser densos ou porosos e são obtidos através do processo de sinterização (André et al., 2003).

A sinterização da HA é realizada em fornos elétricos de elevada temperatura. A taxa de aquecimento ronda valores compreendidos entre 0,5 a 3 °C/min, a temperatura máxima à volta dos 1000 a 1250 °C. Durante a sinterização, os pós cerâmicos unem-se firmemente através de processos de difusão, enquanto a água, os carbonatos e os produtos voláteis são removidos na forma de produtos gasosos (Fiume et al., 2021).

Atualmente a hidroxiapatite é muito utilizada no revestimento de implantes maxilofaciais, ortopédicos e dentários, com o objetivo de melhorar a biocompatibilidade e a fixação entre o implante e o tecido ósseo circundante (Rey et al., 2008). Como já mencionado anteriormente, a hidroxiapatite é o principal constituinte inorgânico do osso humano. Este material pode ser usado na produção de partículas, filmes e *scaffolds* porosos que apresentam elevada biocompatibilidade e são amplamente utilizados em aplicações biomédicas, sobretudo no campo da regeneração do tecido ósseo.

Algumas das principais limitações da hidroxiapatite são a elevada fragilidade, a baixa resistência mecânica e uma taxa de biodegradação lenta quando implantada *in vivo*. Por forma a ultrapassar estas limitações, a HA é frequentemente combinada com polímeros biodegradáveis, como por exemplo o PLA e o PCL, para melhorar a resistência mecânica e controlar a degradação, com outros fosfatos de cálcio, por exemplo com o β -TCP, para acelerar o processo de reabsorção e com fatores de crescimento, como por exemplo BMPs (*Bone Morphogenetic Proteins*), para estimular a osteogénese.

Relativamente ao processo de reabsorção da HA *in vivo*, a literatura mostra que após o implante ser realizado, a hidroxiapatite leva 4 a 5 anos a ser reabsorvida pelo organismo. Este comportamento pode ser atribuído à razão molar entre o cálcio e o fósforo, já referida anteriormente, o que torna este biocerâmico praticamente insolúvel em ambiente fisiológico (Amorim et al., 2020).

2.3 Manufatura aditiva

2.3.1 Manufatura aditiva de cerâmica

A manufatura aditiva em cerâmica, nos últimos anos, tem sido bastante desenvolvida para ultrapassar as desvantagens do fabrico convencional (Dadkhah et al., 2023a). A cerâmica apresenta uma excelente capacidade de isolamento térmico e boas propriedades mecânicas quando exposta a temperaturas elevadas. Em comparação com os métodos tradicionais, como o enchimento de molde e a sinterização, a manufatura aditiva, economicamente, é mais vantajosa e o processo pode ser mais rápido. Nos métodos convencionais, as cerâmicas são frequentemente fabricadas através de prensagem, enchimento ou moldação por injeção, mas enfrentam dificuldades na formação de estruturas mais complexas e personalizadas. Já as tecnologias de manufatura aditiva não só permitem a obtenção de estruturas complexas, mas também oferecem produções significativamente mais rápidas do que os métodos convencionais e contribuem para a redução do desperdício de material (Dadkhah et al., 2023a).

2.3.2 Tecnologias de manufatura aditiva

A manufatura aditiva é um processo de fabrico composto por várias tecnologias referidas na Figura 3, no qual as peças são feitas através de materiais sobrepostos em várias camadas e possibilita a obtenção de modelos ou protótipos. Estas tecnologias têm algumas vantagens operacionais apresentadas na Tabela 4, tais como o facto de serem processos automáticos e seguros (Reis, 2021).



Figura 3 - Tecnologias de manufatura aditiva usadas em materiais cerâmicos

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens de cada tipo de tecnologia da manufatura aditiva usado para cerâmica (adaptado de Du et al., 2020)

Tecnologia de manufatura aditiva	Vantagens	Desvantagens
<i>Binder-Jetting</i> (ou Jato de ligante)	Não há necessidade de suporte, alta estabilidade	Alta porosidade
Deposição com energia direta	Alta densidade	Fissuras de origem térmica
Extrusão ou deposição de material	Baixo custo, alta densidade, vários materiais numa só peça, superfície lisa	Baixa precisão, porosidade interfacial e limitação no tamanho máximo de peça
Fusão em cama de pó	Não há necessidade de suporte	Alta porosidade
Polimerização em cuba	Excelente precisão, superfície lisa e alta densidade.	Limitação no tamanho máximo de peça

As tecnologias de manufatura aditiva aplicadas na cerâmica, referidas anteriormente, destacam-se pela capacidade de criar peças detalhadas e personalizadas. Para criar peças cerâmicas específicas é necessário ter em atenção alguns critérios em relação à matéria-prima, para escolher a tecnologia ideal. As mesmas estão referidas na Tabela 5. Também apresentam alguns desafios, como o tempo de construção relativamente lento, os custos elevados dos equipamentos e a eventual necessidade de pós-processamento para garantir as propriedades mecânicas desejadas nas peças finais (Additive Manufacturing, 2022).

A Tabela 5 apresenta os critérios a seguir de acordo com o tipo de material cerâmico utilizado. Após considerar todos estes critérios, torna-se mais simples determinar a tecnologia mais adequada para o material cerâmico em questão.

Tabela 5 - Critérios para selecionar a tecnologia a usar em materiais cerâmicos (adaptado de Lakhdar et al., 2021)

Critérios a considerar do material	Descrição do critério
Tipo de material	Identificar qual vai ser o material cerâmico a ser processado, dada a aplicação e as propriedades desejadas do componente final.
Densidade final	A densidade final é uma propriedade que tem maior influência nas propriedades físicas e na resistência mecânica das peças cerâmicas.
Resolução e dimensões da peça que se pretende fabricar	As dimensões gerais do componente a ser fabricado têm uma influência decisiva na seleção da tecnologia a usar.
Acabamento superficial	O acabamento superficial está fortemente relacionado com a resolução do processo. A rugosidade da superfície contém dois parâmetros, a porosidade aberta na superfície e efeito superficial das camadas e a rugosidade resultante de poros abertos. O último parâmetro está diretamente relacionado com a incapacidade de algumas tecnologias de manufatura aditiva produzirem peças totalmente densas e de mitigar a porosidade residual.
Complexidade geométrica	A tecnologia com mais potencial para melhorar a complexidade geométrica é a deposição de energia dirigida (DED), devido ao facto de não existirem materiais autoportantes nem estruturas de suporte para acomodar saliências.

2.3.3 Binder-Jetting

Com os avanços recentes na tecnologia de *Binder-Jetting* (BJ), cada vez mais esta tecnologia se torna a opção mais viável para a fabricação fácil de peças cerâmicas de geometria complexa, devido ao tempo de fabricação mais reduzido e com menores custos de operação (Kunchala & Kappagantula, 2018).

A tecnologia de BJ tem a capacidade de trabalhar com cerâmicas, mas só funciona se o material estiver em forma de pó e que permita a impressão 3D. É um processo que normalmente utiliza dois materiais, nomeadamente à base de cerâmica no qual a peça será feita, juntamente com um ligante, geralmente líquido que cola as camadas (camada a camada) do material em pó.

A Figura 4 mostra um esquema do processo de impressão desta técnica. O sistema de impressão é composto basicamente por uma base de impressão, uma base de alimentação, um rolo, uma unidade de secagem e uma cabeça de impressão.

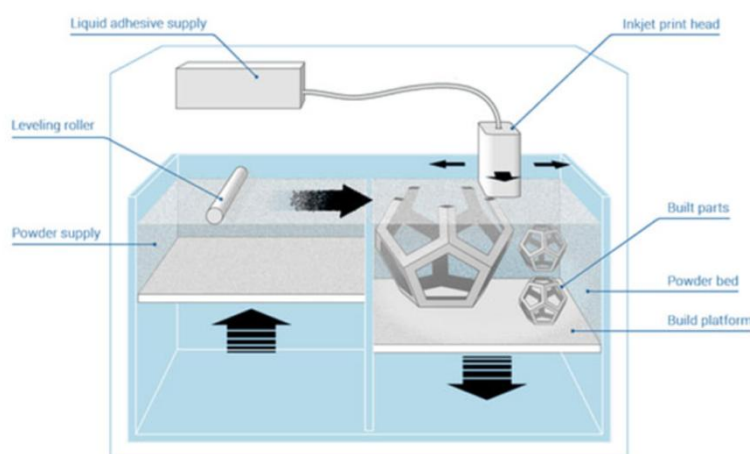


Figura 4 - Sistema de impressão de Binder-Jetting (adaptado de Alexandra P, 2024)

A máquina de impressão começa com a descida da cuba direita, sobre a qual é espalhada uma primeira camada de pó através de um rolo cilíndrico. Um ligante é então pulverizado em gotas. Depois, à medida que a cuba desce, uma nova camada de pó é espalhada e ligada sucessivamente, camada a camada, até a peça estar finalizada (Alexandra P, 2024).

O processo BJ envolve diversos passos após a impressão como a cura, despoejamento, sinterização, infiltração, recozimento e acabamento final. Estes passos, por vezes, demoram mais tempo do que a impressão, especialmente a sinterização das peças e podem implicar custos significativos (Gokuldoss et al., 2017).

A qualidade e a integridade dos componentes impressos através desta tecnologia podem ser significativamente afetadas pelas propriedades físicas do ligante líquido, pelo material em pó, pelas características do leito de pó e pelos parâmetros do processo. Também pode haver influência da velocidade de espalhamento do pó e da relação alimentação-pó (espessura da camada de alimentação para espessura da camada que é atribuída à mudança nas características do empacotamento do pó e na uniformidade do espalhamento) (Miyanaaji et al., 2018).

Atualmente, a densidade relativa das peças cerâmicas resultantes da tecnologia BJ é bastante baixa, o que torna as propriedades mecânicas bastante baixas. A principal razão é devida à baixa sinterabilidade da matéria-prima em pó, uma vez que é necessário um tamanho de partícula elevado entre 10-100 μm com alta fluidez para depositar uma camada suave de pó para esta tecnologia (Du et al., 2019).

Além do processo de impressão, a Figura 5 mostra o processo multi-etapa genérico da tecnologia de BJ.

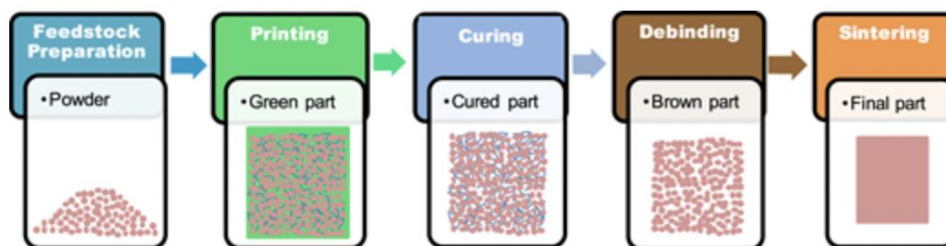


Figura 5 - Etapas do processo de produção de peças por BJ (adaptado de Du et al., 2020)

Primeiramente, a peça é aquecida para endurecer o material. Após a impressão, são aplicados processos adicionais, como a sinterização, para melhorar suas propriedades. Durante a remoção do ligante, a peça é novamente aquecida, resultando num produto mais resistente. A densidade e as propriedades mecânicas da peça podem ser melhoradas com técnicas adicionais, como a prensagem e a infiltração.

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo vão ser apresentados os materiais e métodos usados para a sua caracterização. A caracterização morfo-estrutural do material é essencial para compreender as características físicas e químicas e, mais tarde, o comportamento do material durante o processamento.

3.1 Materiais

Neste estudo, foram utilizados três materiais: um pó baseado em alumina e duas hidroxiapatites. As hidroxiapatites serão referenciadas como HAp-1 e HAp-2, respetivamente. Estes materiais serão comparados com o primeiro pó que se vai designar de HAC.

Ambas as hidroxiapatites são matérias-primas sintéticas, de pó branco fino. São distinguíveis pela sua granulometria e pelos processos térmicos a que foram submetidas. A HAp-1 é alcançada no processo de secagem por atomização onde as nanopartículas, suspensas numa fase líquida, são secas resultando em agregados esféricos com elevada área superficial.

A HAp-2 é obtida a partir da HAp-1 por um processo térmico, designado de calcinação (NanoXIM.HAp202, 2024). A HAC é um material cerâmico formulado especificamente para BJ. Sabe-se que este material tem um alto teor de alumina e deve ser sinterizado a pelo menos 1700 °C (Tethon 3D, 2019).

Na Tabela 6, são apresentadas as referências comerciais de ambas as hidroxiapatites.

Tabela 6 – Materiais usados (NanoXIM.HAp202, 2024)

	HAp-1	HAp-2	HAC
Referência Comercial	nanoXIM·HAp203	nanoXIM·HAp602	<i>High Alumina Ceramic powder</i>
Fornecedor	Fluidinova	Fluidinova	Tethon 3D
Fórmula Química	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	_____
Aparência Física	Pó branco fino	Pó branco	Pó branco

3.2 Métodos

3.2.1 Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partícula é uma das características que avalia a qualidade dos pós, tais como as propriedades físicas e químicas que influenciam diretamente o desempenho dos produtos finais. Para realizar esta caracterização, recorreu-se a um laboratório externo ao CTCV que realizou este ensaio através da técnica de difração a laser (*Laser Diffraction*).

3.2.2 Humidade relativa

A humidade relativa é um parâmetro importante, pois permite identificar a matéria-prima com mais água residual e é crucial no processo pós impressão das peças como a secagem e a sinterização. Para medir a humidade relativa, foi utilizada uma balança de humidade AND MX-50, como consta na Figura 6.



Figura 6 - Balança de humidade

Foram feitas três réplicas para cada um dos três materiais. No final das repetições, calculou-se a média da percentagem de humidade em cada amostra. O ensaio foi realizado à temperatura de 110 °C, e, em média, demorou cerca de 3 - 5 minutos para estabilizar a percentagem de humidade.

3.2.3 Análise microestrutural

Para observar a microestrutura dos vários materiais, recorreu-se ao microscópio eletrónico de varrimento (SEM) de bancada, como se pode observar na Figura 7.



Figura 7 - SEM Phenom ProX de bancada

O SEM é uma ferramenta poderosa para a caracterização de materiais, permitindo a observação detalhada da morfologia das partículas de uma amostra devido à sua alta resolução. Além disso, quando equipado com um detetor de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS), como no presente caso, o SEM oferece capacidades adicionais de análise química, não sendo necessário mudar para um sistema em separado (Thermo Scientific Phenom ProX G6 Desktop SEM | Blue Scientific, 2021).

3.2.4 Densidades e Razão de Hausner

Para cada um dos pós, HAp-1, HAp-2 e HAC, foram determinados três diferentes tipos de densidade.

A densidade real (ρ_r), definida como a massa do material por unidade de volume ocupado apenas pela matéria sólida, excluindo poros abertos ou fechados, foi determinada, com grande precisão, através de picnometria de hélio, num picnómetro AccuPyc 1330 da Micromeritics.

A densidade aparente mede a relação entre a massa de um material e o seu volume, incluindo os espaços vazios entre as partículas. Esse valor é importante para, posteriormente, calcular a razão de Hausner.

Para medir a densidade aparente (ρ_{apa}), foram feitas três repetições. Primeiro, pesou-se a proveta vazia; depois, adicionou-se a amostra e mediu-se o volume ocupado; finalmente, pesou-se a proveta com a amostra. A densidade aparente foi calculada dividindo a massa da amostra pelo volume que ela ocupou na proveta, de acordo com a Equação 1.

$$\rho_{apa} = \frac{\text{Massa da proveta com matéria prima (g)} - \text{massa da proveta (g)}}{\text{Volume de enchimento (mL)}} \quad (\text{Eq.1})$$

Depois de anotar o volume da amostra na proveta, bateu-se a proveta numa base sólida, para que a amostra diminui-se o seu volume, até que o mesmo estabilizasse. De seguida, através do volume após alguns batimentos, foi calculada a densidade aparente batida (ρ_{ab}), através da Equação 2.

$$\rho_{ab} = \frac{\text{Massa da proveta com matéria prima (g)} - \text{massa da proveta (g)}}{\text{Volume do pó batido (mL)}} \quad (\text{Eq.2})$$

A partir dos valores da densidade aparente e da densidade batida foi calculada a razão de Hausner de acordo com a Equação 3.

$$\text{RH} = \frac{\text{Densidade batida}}{\text{Densidade aparente}} \quad (\text{Eq.3})$$

3.2.5 Análise mineralógica

A análise mineralógica, obtida para os três materiais por difração de raios X (DRX), utiliza-se para avaliar a estrutura cristalina do material, identificando as fases cristalinas do mesmo. Para realizar este método experimental, começou-se por prensar cada matéria-prima num molde de prensagem, como observado na Figura 8. Posteriormente, foi colocada num analisador de DRX da marca *PANalytical* e do modelo *X'Pert PRO* como consta na Figura 9.



Figura 8 - Molde de prensagem



Figura 9 - Analisador de DRX

3.2.6 Análise térmica

A análise térmica simultânea (STA) é um método que combina DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento) e TG (Termogravimetria). O DSC mede diretamente a quantidade de energia térmica (fluxo de calor) trocada entre a amostra e o ambiente, em comparação com um material de referência. Esta medição está associada às transições dos materiais em função da variação de temperatura. Por outro lado, o TG permite correlacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, à medida que a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura e atmosfera. Estas variações resultam das alterações químicas e estruturais dos materiais (Fries et al., 2025). Para realizar esta caracterização, começou-se por colocar o cadinho no porta-amostras e deixar estabilizar no analisador de STA, como mostra a Figura 10.



Figura 10 - Analisador de STA Netzch Jupiter

Depois, para cada amostra foi necessário preparar o perfil de temperatura no *software* do STA (10 °C / min até à temperatura máxima), sendo que a temperatura máxima dos ensaios foi de 1250 °C para a HAC e 1000 °C para as hidroxiapatites HAp-1 e HAp-2.

3.2.7 Análise química

A análise química, obtida por fluorescência de raios X (FRX), foi realizada para conhecer a composição química elementar de cada matéria-prima. Para realizar este procedimento, foi usado um analisador de fluorescência da *PANalytical*, modelo *Axios*, como mostra a Figura 11



Figura 11 - Analisador de FRX.

3.2.8 Processamento e caracterização dos provetes

Começou-se, primeiramente, por testar o pó de HAC, que é o material de referência usado na máquina de impressão de *Binder-jetting*, da marca *Concr3de*, de modelo *Armadillo White 7*, como mostra a Figura 12. Este modelo foi desenvolvido para investigação e desenvolvimento, nomeadamente para testar modelos 3D a partir de um sistema de *hardware* e *software*, designado de NOAH.



Figura 12 – Impressora 3D

O sistema de *Binder-jetting* é composto por uma cabeça de impressão, com 1024 orifícios e uma resolução de 400 pontos por polegada. A cabeça de impressão tem a capacidade de libertar gotas de tamanhos variáveis predefinidos pelo sistema entre 80 e 200 picolitros. O caudal do ligante é regulado através do ajuste da diferença de

pressão no interior do reservatório do fluido o que vai permitir um controlo preciso do volume e da velocidade de deposição do ligante pelo software.

Para este estudo, desenharam-se provetes com geometria de paralelepípedo com dimensões de 80×15×5 mm. Durante a impressão, foram impressas 48 camadas de 0,1mm de altura.

A Figura 13 mostra o esquema do processamento dos provetes de HAC que, depois de serem impressos, foram submetidos ao processo de secagem durante 2 h a 90 °C e de seguida foram a sinterizar a várias temperaturas.

Em relação às hidroxipatites HAp-1 e HAp-2, estes materiais seguiram um esquema de impressão semelhante ao de impressão do pó de alumina (HAC), começando pela impressão, de seguida a secagem, onde estiveram na estufa a 90 °C até os provetes ficarem completamente secos.

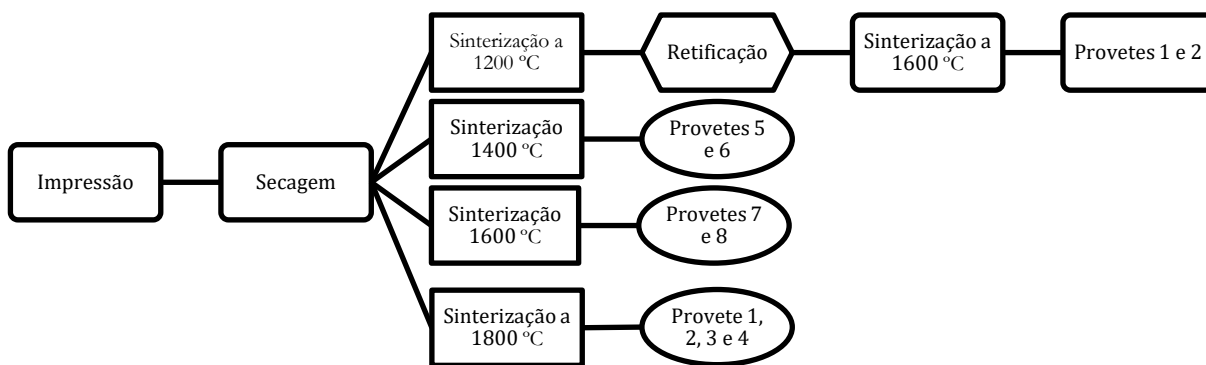


Figura 13 - Esquema de processamento dos provetes de HAC

3.2.8.1 Determinação da densidade

A densidade de cada peça/provete foi obtida experimentalmente através do método de Arquimedes. A Figura 14 apresenta o *kit* de medição da densidade aparente, como também as massas necessárias para proceder-se à medição.

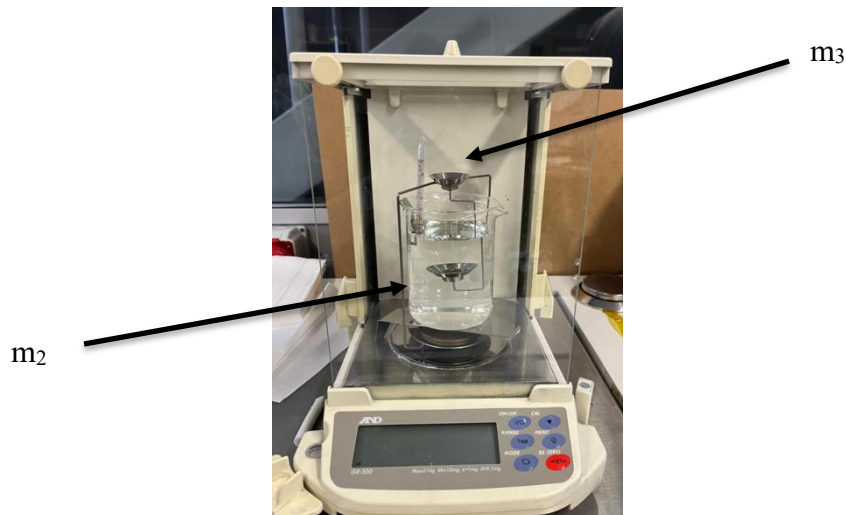


Figura 14 – *Kit* de medição da densidade aparente dos provetes

A massa 1 (m_1), não está identificada no *kit*, pois corresponde à massa do provete após secagem em estufa a 90 °C. Seguidamente, a massa m_2 é obtida com o provete totalmente submerso em água, registando-se uma massa aparente devido à impulsão do líquido. A massa m_3 é medida após o provete ser retirado da água, permanecendo saturado. Para calcular as densidades através do método de Arquimedes, aplicam-se as Equações 4 a 7:

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{\text{água}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (\text{Eq.4})$$

$$\rho_{\text{volúmica}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{\text{água}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (\text{Eq.5})$$

$$\text{Porosidade aparente (\%)} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (\text{Eq.6})$$

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (\text{Eq.7})$$

3.2.8.2 Determinação do ângulo de contacto

O ângulo de contacto é uma medida fundamental em ciência de materiais e superfícies, pois quantifica a interação entre um líquido e uma superfície sólida, fornecendo informação sobre a molhabilidade de uma superfície. O mesmo é determinado pela inclinação da tangente à superfície de uma gota de líquido

depositado numa superfície sólida, de modo a avaliar a afinidade entre o sólido e o líquido (Valadas Velez Telha, 2015), tal como mostra a Figura 15.

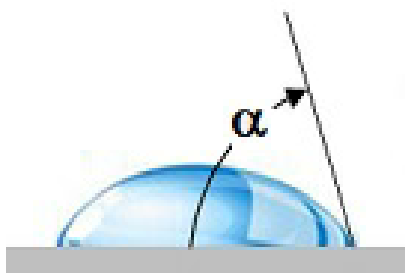


Figura 15 - Ângulo de contacto

Valores de ângulo de contacto menores que 90° indicam que o líquido molha bem a superfície, caracterizando-a como superfície hidrofílica. Já no caso de o valor ser superior a 90° é indicativo que o líquido não molha facilmente a superfície, sendo esta considerada hidrofóbica.

A determinação do ângulo de contacto foi realizada para ambas as hidroxiapatites, HAP-1 e HAP-2, e para o pó de alumina, HAC, começando por prensar-se o pó de hidroxiapatite/HAC-, com cerca de 0,6 g, usando uma prensa hidráulica manual, como mostra a Figura 16. Obtiveram-se pastilhas, de geometria cilíndrica, de dimensões aproximadas $\phi 10 \times 2$ mm, como consta na Figura 17.



Figura 16 – Prensa hidráulica manual



Figura 17 – Matéria-prima moldada

Após este processo, mediu-se o ângulo de contacto num tensiómetro ótico da marca *Attencion Theta Lite*, como mostra a Figura 18a 18. Foram utilizados dois líquidos: ligante e água.

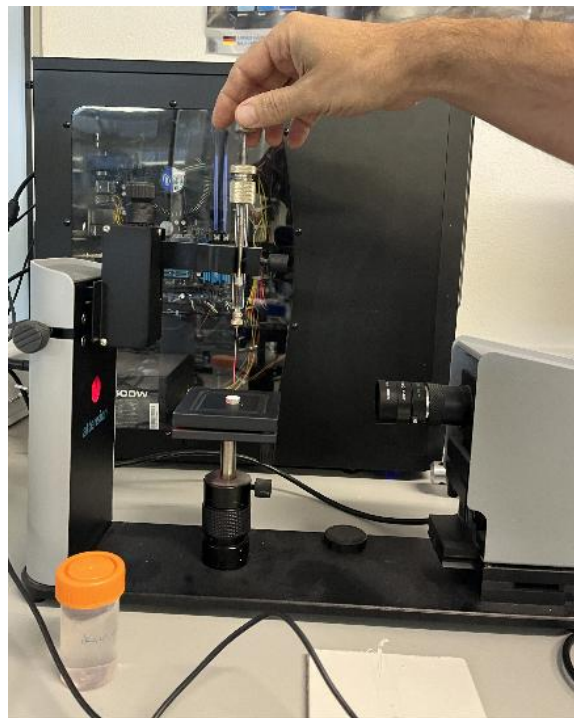


Figura 18 – Medidor do ângulo de contacto

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, comparando as duas amostras de hidroxiapatite (HAp-1 e HAp-2) com o pó de referência para impressão por BJ, designado HAC. A caracterização das matérias primas (pós) e a análise das peças (provetes) obtidas por impressão BJ será abordada em dois subcapítulos distintos.

4.1 Caracterização de pós

4.1.1. Análise granulométrica

A análise granulométrica é uma técnica essencial na caracterização de materiais particulados, pois permite determinar a distribuição dos tamanhos das partículas presentes numa amostra. A distribuição granulométrica influencia diretamente características como porosidade, densidade, permeabilidade e reatividade química do material.

As Figuras 19 e 20 mostram as curvas cumulativas e diferenciais, respectivamente, obtidas por difração laser para os três pós analisados (HAp-1, HAp-2 e HAC).

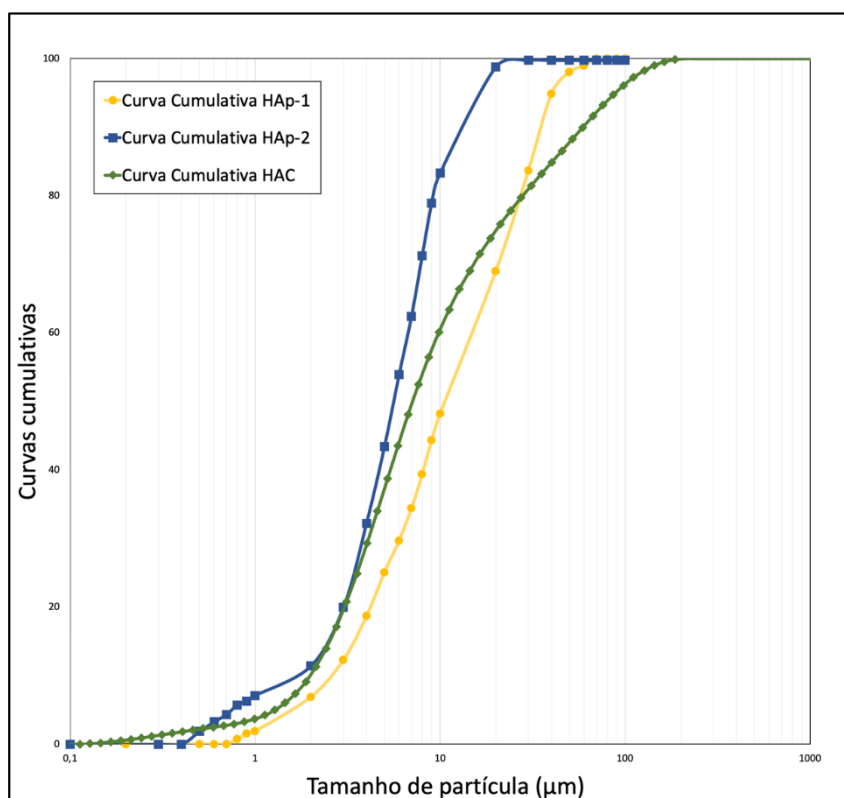


Figura 19 – Curvas cumulativas de distribuição granulométrica

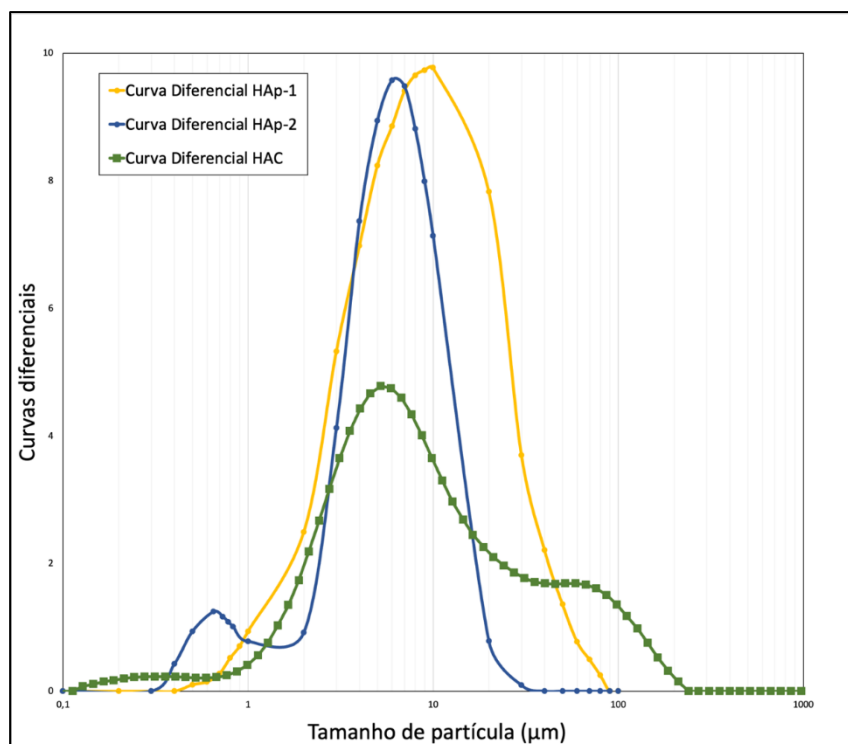


Figura 20 - Curvas diferenciais de distribuição granulométrica

Os diâmetros das partículas, d_{10} , d_{50} e d_{90} , foram determinados com base na Figura 19 e estão apresentados na Tabela 7, permitindo a comparação entre as três amostras de pó. Estes diâmetros são amplamente utilizados para descrever a distribuição granulométrica de materiais particulados, tais como pós.

Tabela 7 - Diâmetro das partículas para as várias matérias-primas.

	HAp-1	HAp-2	HAC
d_{10} (μm)	2,2	1,9	2,1
d_{50} (μm)	9,9	5,6	8,1
d_{90} (μm)	32,0	11,7	70,0

O diâmetro d_{10} corresponde ao diâmetro abaixo do qual 10% das partículas da amostra se encontram. Este valor indica a presença de partículas finas na distribuição e é útil para avaliar o conteúdo de partículas menores no material. O diâmetro d_{50} , também conhecido como mediana, é o valor abaixo do qual 50% das partículas estão presentes. Representa o tamanho médio das partículas na amostra e é frequentemente utilizado como referência para o tamanho típico das partículas. O diâmetro d_{90} indica o diâmetro abaixo do qual 90% das partículas se encontram. Este

parâmetro é útil para identificar a presença de partículas maiores na distribuição e avaliar a uniformidade do material.

Em relação à Figura 19, a HAp-2 é o pó que tem partículas mais finas em comparação com os outros pós. O pó de HAC apresenta um crescimento mais gradual, indicando uma distribuição de tamanhos mais larga, com partículas significativamente maiores.

Em relação à Figura 20, as curvas diferenciais revelam a frequência relativa de partículas em cada faixa de tamanho. As curvas de HAp-1 e HAp-2 mostram picos entre 1 e 10 μm , indicando que a maioria das partículas está com uma distribuição estreita e bem definida. Já a curva de HAC mostra um pico mais largo e uma faixa de distribuição mais ampla, logo, a amostra apresenta uma maior variedade de tamanhos de partículas e partículas de maior dimensão.

A largura de uma distribuição pode ser quantificada pelo parâmetro *Span*, definido de acordo com a Equação 8:

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad \text{Eq. (8)}$$

Quanto menor for o valor de *Span* mais estreita e homogênea é a distribuição.

O valor do *Span* foi calculado para cada um dos pós e encontra-se representado na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de *Span* para as várias matérias-primas.

	HAp-1	HAp-2	HAC
<i>Span</i>	3,01	1,75	8,38

Da análise da Tabela 8 pode concluir-se que os valores obtidos estão de acordo com a análise feita anteriormente para cada distribuição.

Ainda em relação às duas hidroxiapatites, o resultado obtido para os diâmetros das partículas pode estar relacionado com o facto de os pós serem obtidos através de processos diferentes. Ou seja, a HAp-1 foi submetida ao processo de secagem por atomização onde as nanopartículas suspensas em fase líquida são secas como agregados esféricos com elevada área superficial, como é esquematizado na Figura 21. Enquanto a HAp-2 é o resultado da calcinação da HAp-1, daí ter partículas de menores dimensões porque corresponde a uma matéria-prima que foi sujeita a temperaturas de sinterização mais elevadas que a HAp-1.

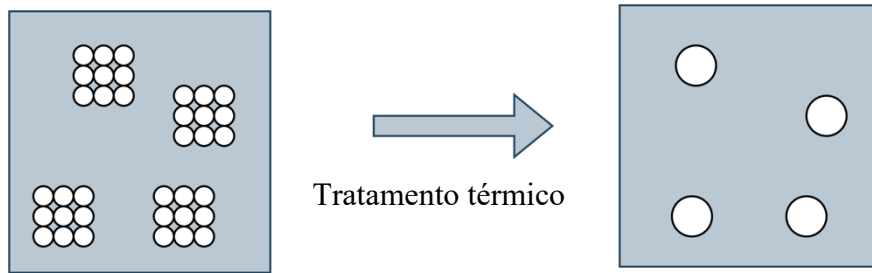


Figura 21 - Tratamento térmico da HAp-1 com vista à obtenção da HAp-2

4.1.2 Análise microestrutural

Os resultados obtidos em relação ao tamanho de distribuição de partículas das matérias-primas são coerentes com os resultados que se obtiveram na análise microestrutural por SEM, como se verá de seguida.

As Figura 22, 23 e 24 apresentam imagens de SEM onde foi possível observar, respetivamente, as partículas de HAp-1, HAp-2 e HAC morfológicamente, ou seja, o seu tamanho e forma.

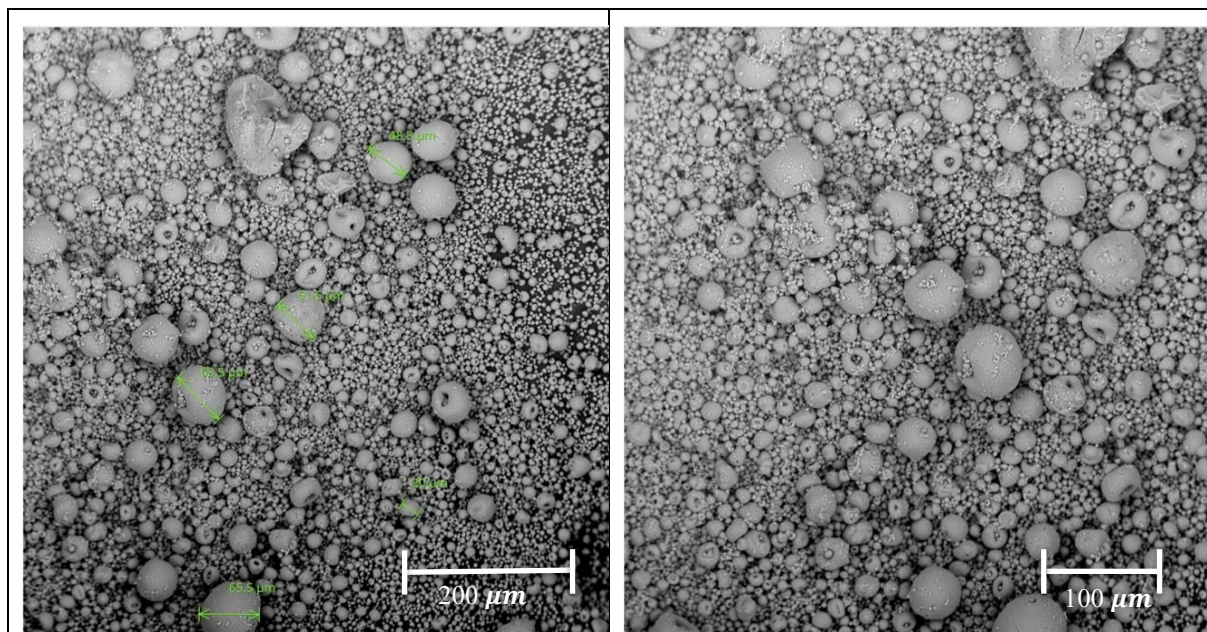


Figura 22 - Micrografias de SEM do material HAp-1

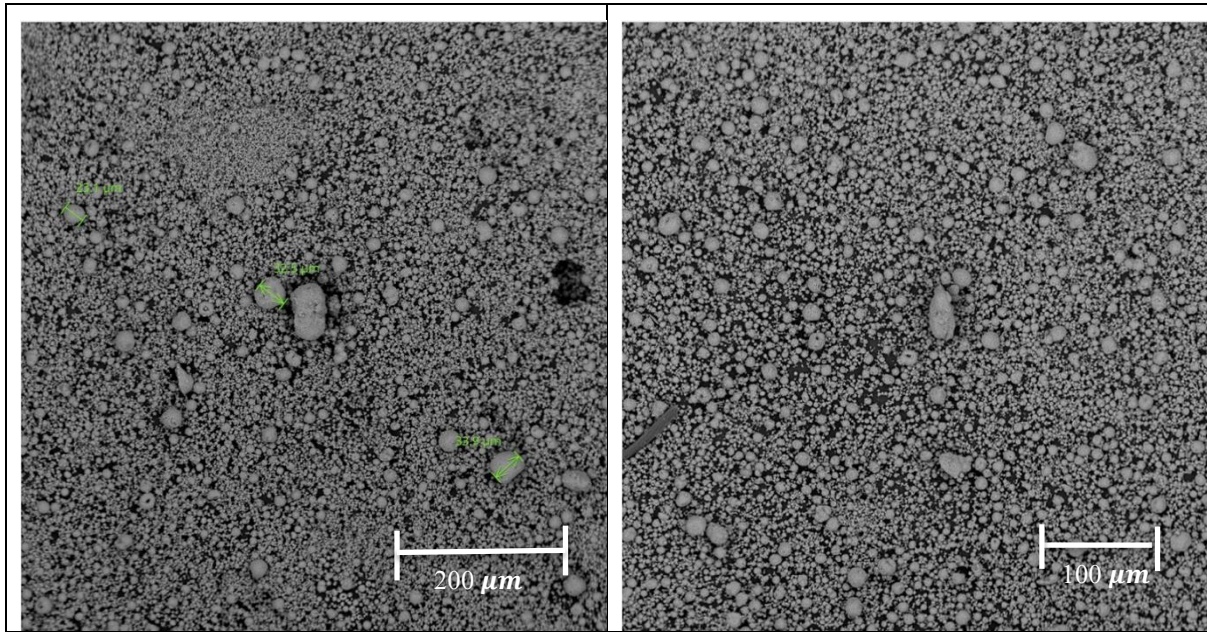


Figura 23 - Micrografias de SEM do material HAp-2

Conclui-se que os pós de HAp-1 e HAp-2 (Figuras 22 e 23) são constituídos por partículas esféricas, que são aglomerados de partículas resultantes do processo de secagem por atomização no caso da HAp-1 e por calcinação no caso da HAp-2.

De acordo com estudos encontrados na literatura (Zhou et al., 2020a), partículas com formas esféricas ou ligeiramente angulares são preferíveis para processos de manufatura aditiva, pois oferecem melhor fluidez. Como mostra a Figura 24, o pó de HAC em comparação com ambas as hidroxiapatites, apresenta partículas grossas fibradas, ou seja, o seu comprimento é maior que a sua largura em grande parte das partículas.

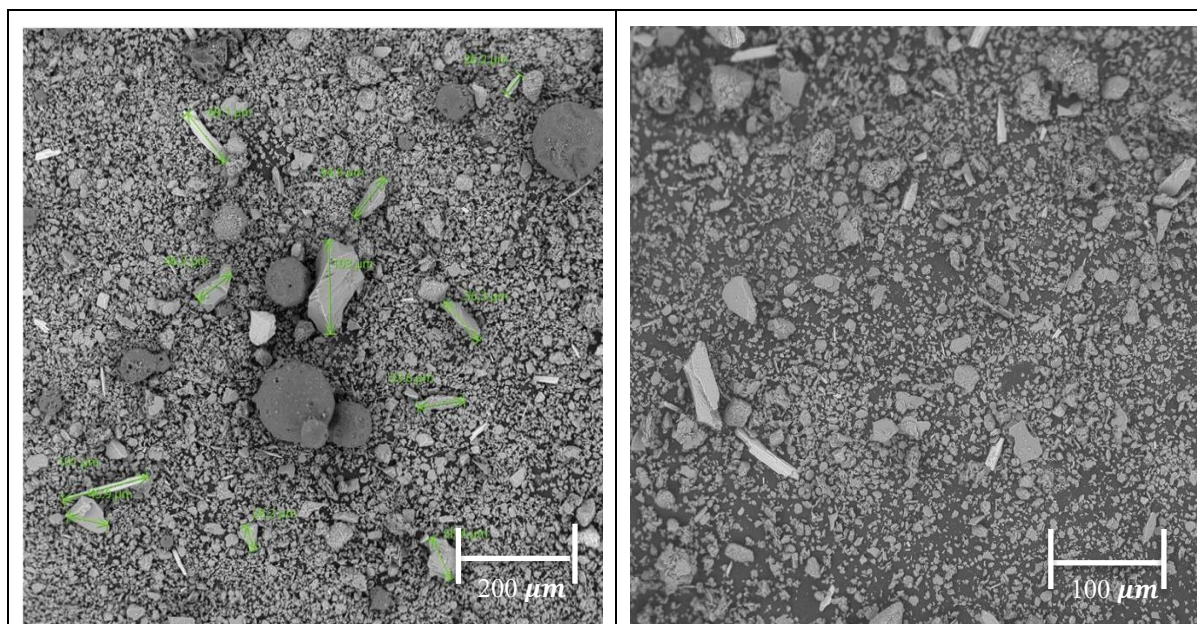


Figura 24 - Micrografias de SEM do material HAC

Idealmente, o tamanho das partículas de hidroxiapatite deve estar na faixa de 20 a 50 micrómetros. Tamanhos menores podem levar a uma melhor fluidez do pó, mas é necessário garantir que não comprometam a resistência final da peça (Zhou et al., 2020b). Nos resultados seguintes, vamos verificar se de facto a HAp-2 por ter um tamanho de partículas menor terá uma melhor fluidez.

4.1.3 Densidades e Razão de Hausner

Na Tabela 9, são apresentados os vários tipos de densidade (real, aparente e após batimentos) determinados para cada material em estudo. Estes valores são necessários para posteriormente calcular a Razão de Hausner (RH), também incluída na Tabela 9, no sentido de avaliar a fluidez do material.

Tabela 9 – Valores de densidade e Razão de Hausner (RH) para cada matéria-prima

Material	ρ_r (g/cm ³)	ρ_{apa} (g/cm ³)	ρ_{ab} (g/cm ³)	RH
HAp-1	2,828	0,629 ±0,010	0,835±0,011	1,328
HAp-2	2,830	0,456±0,012	0,864±0,013	1,893
HAC	3,146	0,947±0,016	1,439±0,056	1,519

Como era esperado, para todos os pós, o valor de densidade mais elevado corresponde à densidade real uma vez que esta é definida como a razão entre a massa e o volume, desconsiderando qualquer porosidade (interna ou externa).

Na Tabela 9, observa-se que a HAp-1 apresenta uma densidade aparente mais elevada que a HAp-2 o que poderá ser explicado pela distribuição de tamanhos mais alargada de partículas, levando a uma maior eficiência de empacotamento. Outro fator importante para este estudo é a Razão de Hausner (RH) que é um indicador importante na avaliação da fluidez dos materiais. Quanto menor for a RH, menor será a compressibilidade e a coesão do material, resultando numa maior fluidez ou capacidade de escoamento. De acordo com a Tabela 9, a HAp-1 apresenta uma fluidez superior à da HAp-2.

A Tabela 10 apresenta os valores da RH, encontrados na literatura, que são considerados aceitáveis para uma boa fluidez da matéria-prima (Leonor et al., 2021). Segundo o estudo, materiais com boa fluidez apresentam valores de RH compreendidos entre 1,00 e 1,25.

Tabela 10- Valores de referência da Razão de Hausner (adaptado de Leonor et al., 2021)

Excelente	1,00 – 1,11
Boa	1,12 – 1,18
Aceitável	1,19 – 1,25
Fraca	1,26 – 1,34
Má	1,35 – 1,45
Muito má	1,46 – 1,59
Péssima	> 1,60

4.1.4 Análise mineralógica

As Figura 25 e 26 apresentam os resultados da análise mineralógica, de HAp-1 e HAp-2, com o objetivo de avaliar a sua constituição mineralógica.

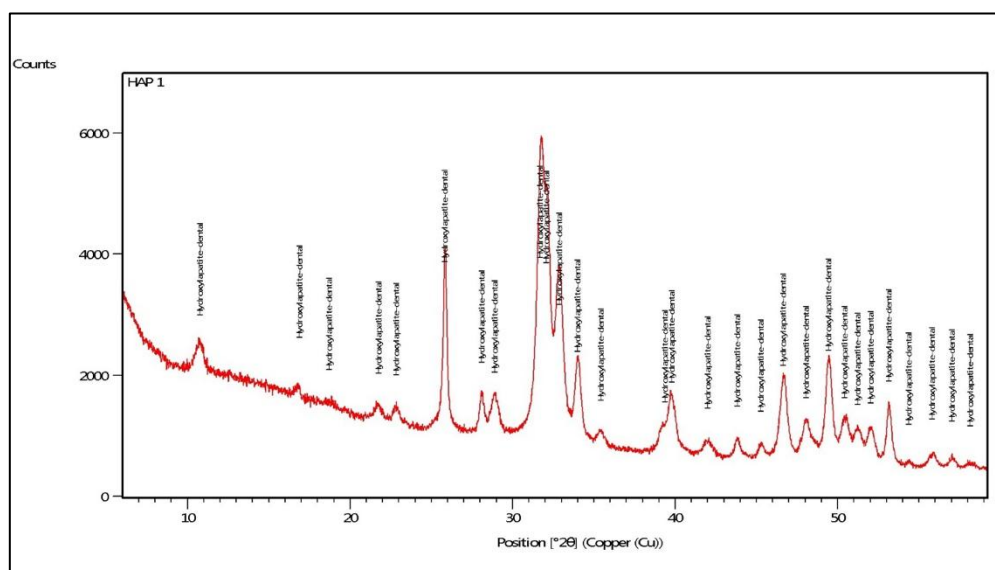


Figura 25 - Diffractograma da hidroxiapatite HAp-1

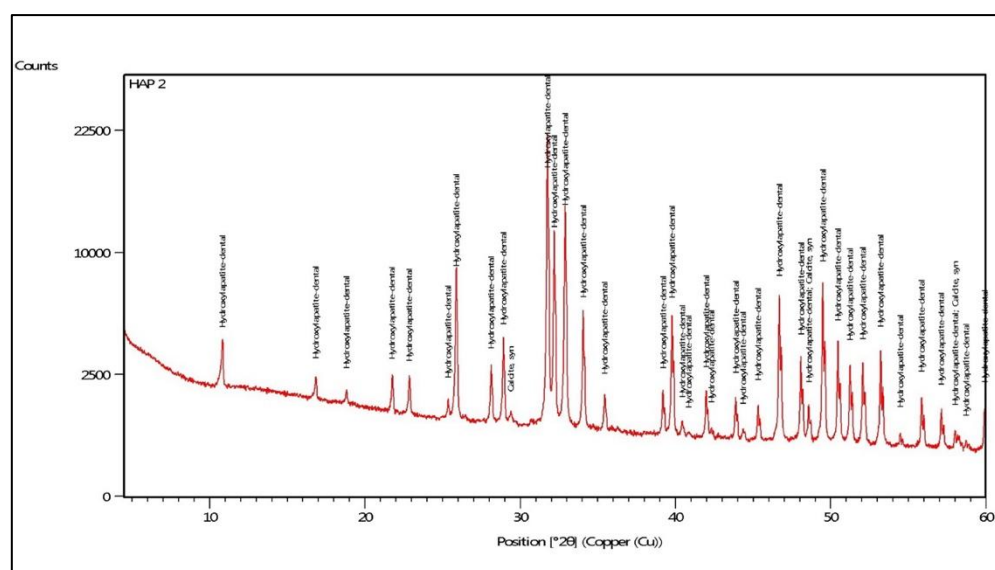


Figura 26 - Diffractograma da hidroxiapatite HAp-2

No material HAp-1, são identificados 2 picos de difração de maior intensidade. Ambos os picos são estreitos, portanto considera-se que é uma amostra de elevada cristalinidade com tamanhos médios, visto que o segundo pico, é ligeiramente mais largo. Esta interpretação foi retirada em comparação com um estudo sobre a síntese de alumina (López-Delgado et al., 2012). Em relação ao diffractograma da hidroxiapatite HAp-2, é possível observar que a HAp-2 tem muitos picos mais

estreitos que a HAp-1 o que indica que é uma amostra mais cristalina e de grão menor do que a HAp-1.

Através dos difractogramas, e recorrendo a um *software* do fabricante do equipamento de análise usado, também é possível estimar a quantidade relativa de compostos presente nos pós (Tabela 11).

Tabela 11– Quantidade relativa de compostos em HAp-1 e HAp-2

Nome do composto	Fórmula Química	Quantidade presente em HAp-1	Quantidade presente em HAp-2
Hidroxiapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	* * * * *	* * * * *
Carbonato de cálcio	CaCO_3	-	*

Notar que na Tabela 11 o resultado qualitativo é apresentado com símbolos (*) para indicar a presença relativa do composto. Um maior número de * indica uma resposta qualitativa forte, sugerindo maior presença do composto.

Observando a Tabela 11, verifica-se que a HAp-1 é composta por apenas hidroxiapatite. Em relação à HAp-2 verifica-se o mesmo resultado que a HAp-1, no entanto contém uma pequena porção de carbonato de cálcio. Ao relacionarmos esta análise química com a análise térmica da Figura 29, é possível concluir que a composição rica em CaO (56%) e P₂O₅ (40%) está de acordo com a típica composição da hidroxiapatite, um material cerâmico com ampla aplicação biomédica devido à sua resistência térmica e capacidade de manter a sua estrutura cristalina em temperaturas elevadas (Bulina et al., 2021).

A Figura 27 apresenta o resultado da análise mineralógica da HAC, onde se pode observar a presença de picos mais estreitos do que em ambas as hidroxiapatites, o que indica que é uma amostra mais cristalina e de maior tamanho.

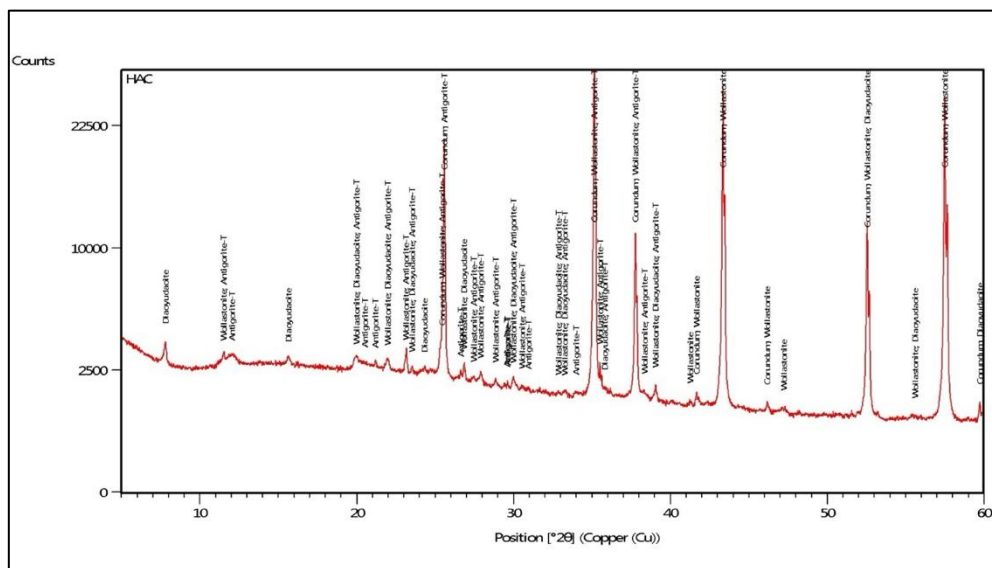


Figura 27 - Difratograma do material HAC

A quantidade relativa de compostos presentes em HAC encontra-se resumida na Tabela 12.

Tabela 12 - Quantidade relativa de compostos em HAC.

Composto	Fórmula Química	Quantidade presente
Alumina	Al_2O_3	****
Volastonite	$CaSiO_3$	*
Diaoyudaoite	$NaAl_{11}O_{17}$	*
Antigorite-T	$(Mg, Fe)_3Si_2O_5OH$	*

Na tabela 12, observa-se que a HAC é constituída predominantemente por alumina. Vários estudos mostram que teores elevados de alumina em materiais cerâmicos aumentam a estabilidade térmica, retardando significativamente a decomposição até temperaturas muito altas (Jang et al., 2017).

4.1.5 Análise térmica e análise química

As Figuras 28 e 29 apresentam os termogramas da HAp-1 e da HAp-2, onde será possível analisar as reações térmicas.

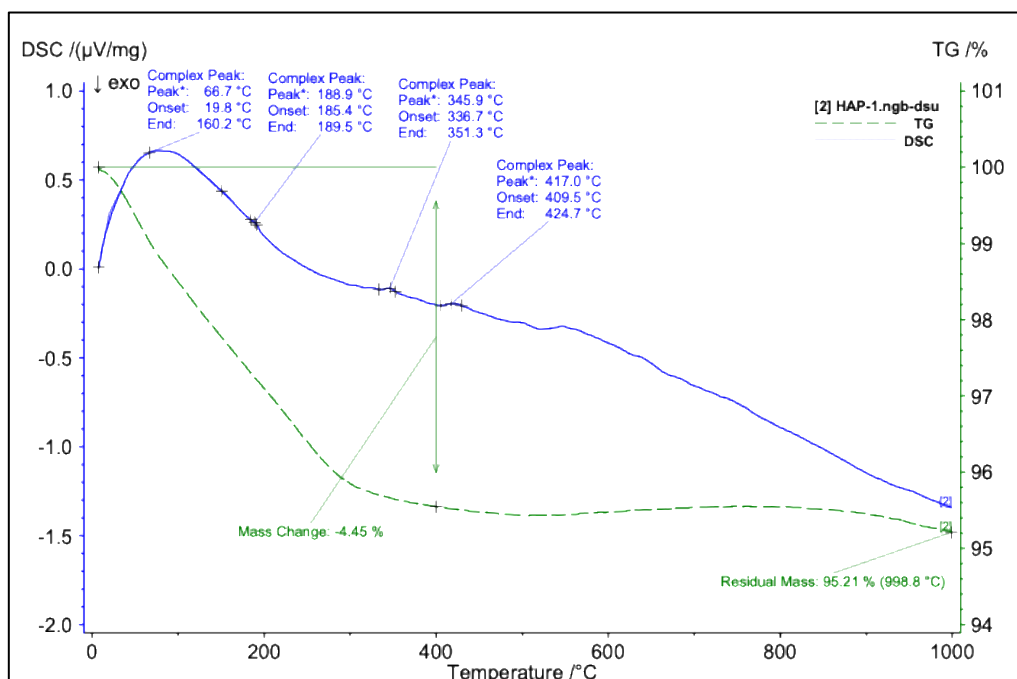


Figura 28 – Termograma da HAp-1

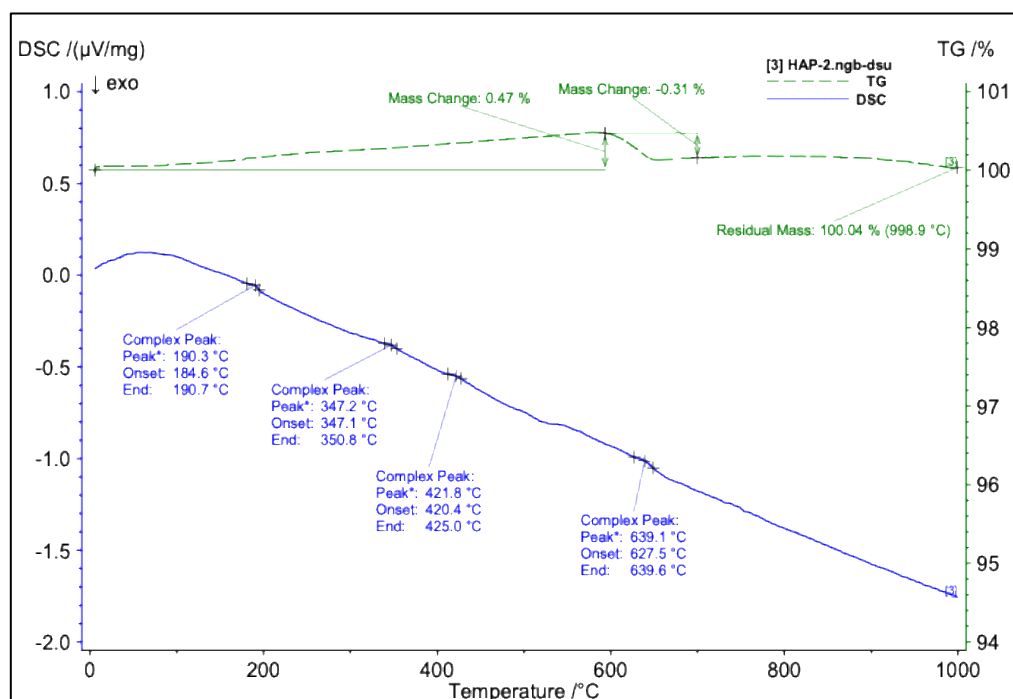


Figura 29 - Termograma da HAp-2

Nos termogramas estão representadas a análise termogravimétrica (TG) e de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). A curva DSC mostra as transformações térmicas, enquanto a curva TG indica a variação de massa do material com o aumento da temperatura.

Os termogramas das Figuras 28 e 29 apresentam quase as mesmas reações, exceptuando uma reação com a baixa temperatura da HAp-1. Nesta gama, o pico ocorre a 66,7 °C, e termina por volta dos 160 °C, o que sugere uma possível desidratação ou remoção de água adsorvida, uma vez que ocorre numa faixa de temperatura relativamente baixa (Tõnsuaadu et al., 2012).

Em ambos os materiais, detetou-se um pico a cerca de 190 °C, podendo indicar uma transformação estrutural ou a decomposição de um componente secundário, ou possível desidratação da água adsorvida da hidroxiapatite. Meejoo et al. (2006) observaram fenómenos semelhantes, onde a remoção da água estrutural ocorre em temperaturas próximas de 190 °C, especialmente em materiais nanocristalinos de hidroxiapatite. Este comportamento é frequentemente associado a transformações térmicas iniciais em composições puras de hidroxiapatite.

O pico observado a cerca de 346 °C está provavelmente relacionado com a decomposição de um componente orgânico ou uma fase instável, visto que essa gama de temperatura é típica da decomposição térmica de compostos orgânicos. Outra hipótese pode ser uma desidroxilação parcial da hidroxiapatite, onde há uma perda progressiva de grupos hidroxilo (OH⁻) presentes na estrutura da hidroxiapatite. Este fenómeno foi documentado em estudos que mostram a decomposição da hidroxiapatite em temperaturas entre 300 - 400 °C.

O pico a cerca de 420 °C, pode estar ligado à degradação final de outro componente, talvez de natureza orgânica ou de uma fase residual do material (Šimková & Šulcová, 2019). Pode refletir uma fase mais avançada de transformação térmica da hidroxiapatite, onde ocorre a conversão para outras fases de fosfato de cálcio ou mesmo trifosfato de cálcio.

O pico a 639 °C pode representar a transformação completa para β -TCP ou mesmo α -TCP, uma vez que essas fases aparecem em temperaturas mais elevadas. Este comportamento é típico em materiais que sofrem um processo de sinterização térmica ou calcinação a altas temperaturas (P. E. Wang & Chaki, 1993).

Na curva TG, é observável uma perda de massa de $\approx 4,5\%$ até aos 400 °C na HAp-1, enquanto na HAp-2 a variação de massa é praticamente inexistente. Esta reação pode dever-se ao facto de a HAp-1 conter água residual. Estes resultados são coerentes com ensaios preliminares de determinação de humidade, como consta na Tabela 13.

Tabela 13– Humidade relativa de cada uma das matérias-primas

	HAp-1	HAp-2	HAC
Humidade relativa (%)	2,76	0,72	0,88

A Figura 30 apresenta o termograma do pó de referência, HAC.

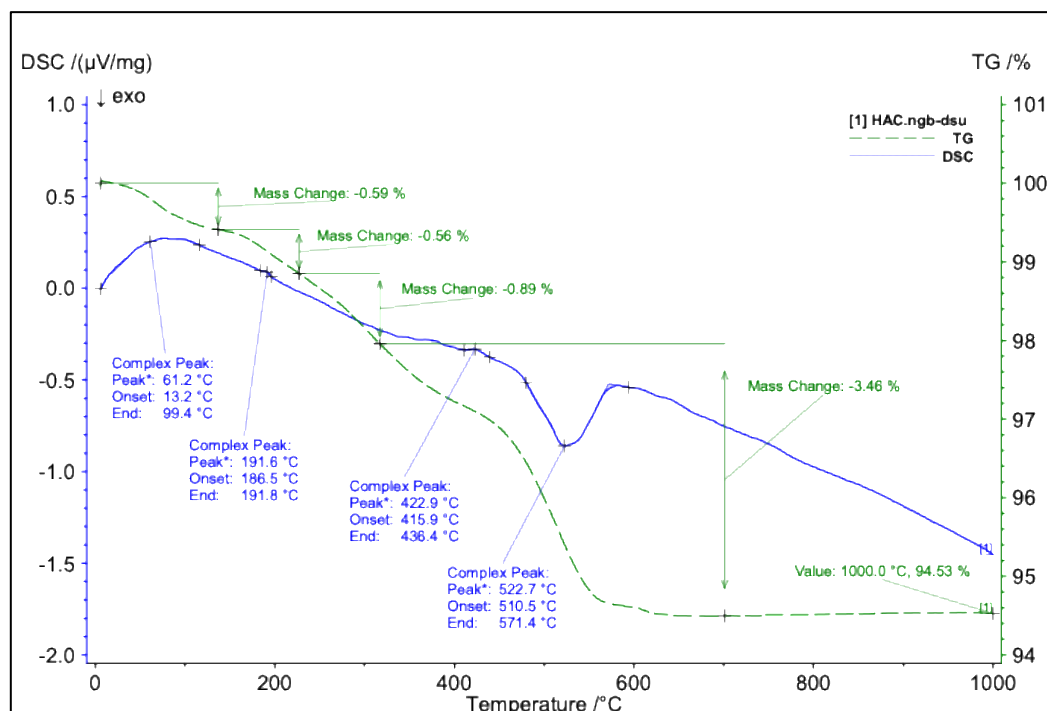


Figura 30 - Termograma da HAC

O primeiro pico do termograma da Figura 30 (à temperatura de 100 °C) é geralmente associado à perda de água adsorvida e solventes voláteis. O pico a 191,6 °C pode ser associado à decomposição de compostos orgânicos voláteis, como discutido no artigo analisado. Esta transição endotérmica está relacionada com a quebra de ligações químicas, o que é consistente com a perda de massa observada. Por último, a 522,7 °C, os componentes inorgânicos permanecem estáveis, resultando numa massa residual predominantemente inorgânica, como óxidos. Essa formação de resíduos estáveis fornece uma explicação direta para a perda de massa observada neste intervalo de temperatura (Zhao et al., 2022).

Os resultados da análise química elementar, vêm verificar a perda ao rubro, tanto na HAp-1 como na HAp-2, como se verifica na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise química da HAp-1 e HAp-2

	HAp-1	HAp-2
Perda ao rubro (%)	5,5±0,6	0,67±0,09
CaO (%)	54±3	56±3
P₂O₅ (%)	38±2	40±2
Total (%)	97,5	96,7

Relativamente à perda ao rubro, a HAp-1 apresenta uma perda ao rubro maior ($5,5 \pm 0,6\%$) em comparação com a HAp-2 ($0,67 \pm 0,09\%$). Este resultado provém, do facto de a HAp-2 ter sofrido calcinação. Uma vez que sofreu um tratamento térmico, a água já tinha sido praticamente toda absorvida e, conseqüentemente, contribuiu para o ligeiro aumento de concentração de óxidos P₂O₅ e CaO.

4.2 Análise dos provetes

4.2.1 Provetes de HAC

Após a sinterização dos provetes de HAC a várias temperaturas (1200, 1400, 1600 e 1800 °C), observa-se que os provetes sinterizados a temperaturas mais elevadas, como por exemplo a 1800 °C, apresentam uma maior retração comparativamente com os provetes sinterizados a 1200 °C. Estas observações estão patentes na Figura 31.

Desta forma, pode concluir-se que quanto maior a temperatura de sinterização dos provetes, maior é a retração dos mesmos.

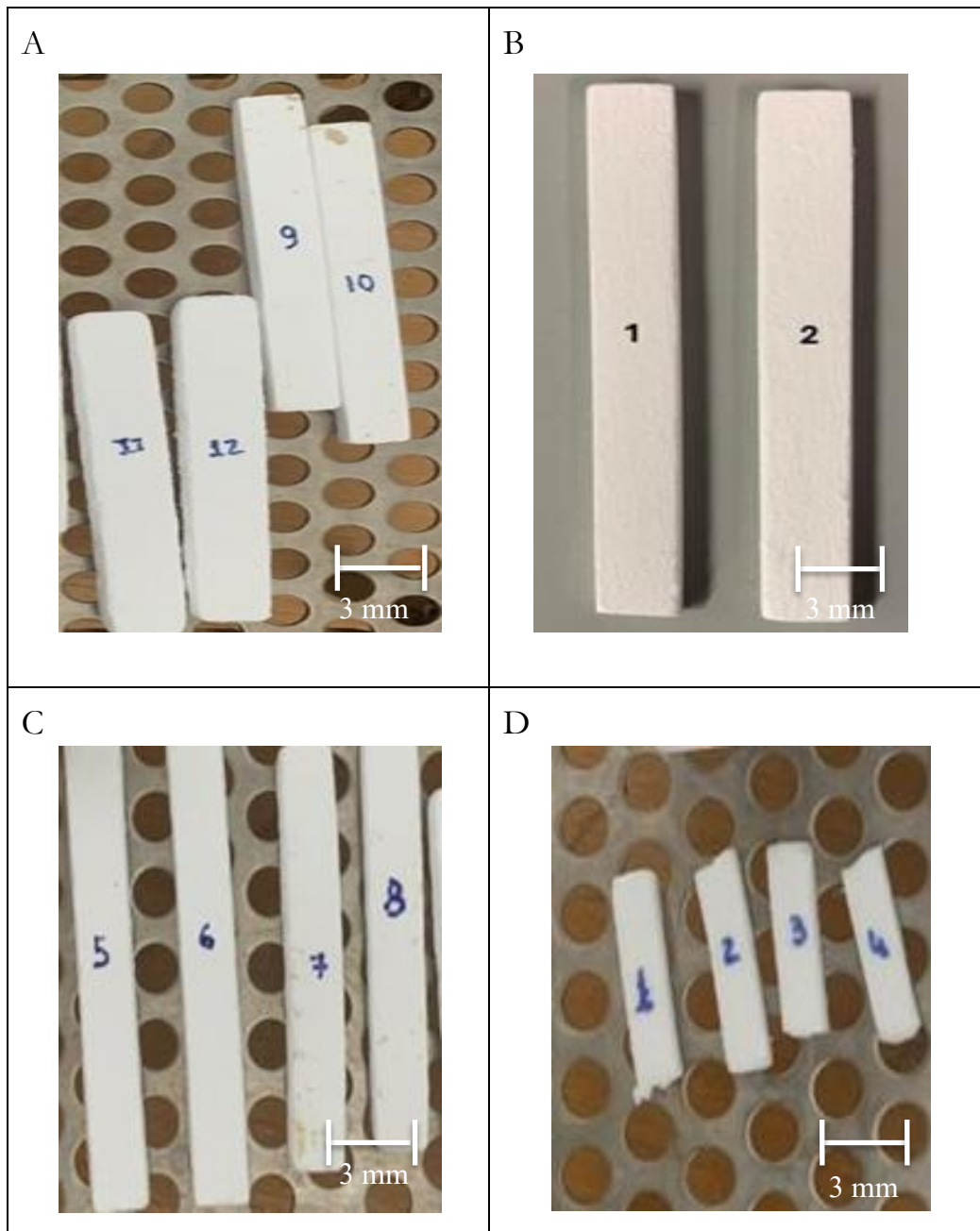


Figura 31 – Provetes de HAC (A - Provetes sinterizados a 1200 °C; B - Provetes pré-sinterizados a 1200 °C e retificados; C - Provetes sinterizados a 1400 °C e 1600 °C; D - Provetes sinterizados a 1800 °C)

A representação gráfica da Figura 32 mostra a variação da densidade aparente/volúmica dos provetes de HAC em função da temperatura de sinterização. A densidade aparente nas peças sinterizadas mostra um aumento significativo com a temperatura. Aos 1200 °C, a densidade aparente é 1,7 g/cm³, e sobe para 3,6 g/cm³ aos 1400 °C, mantendo-se aproximadamente estável até 1600 °C. Aos 1800 °C, chega a aproximadamente 3,2 g/cm³.

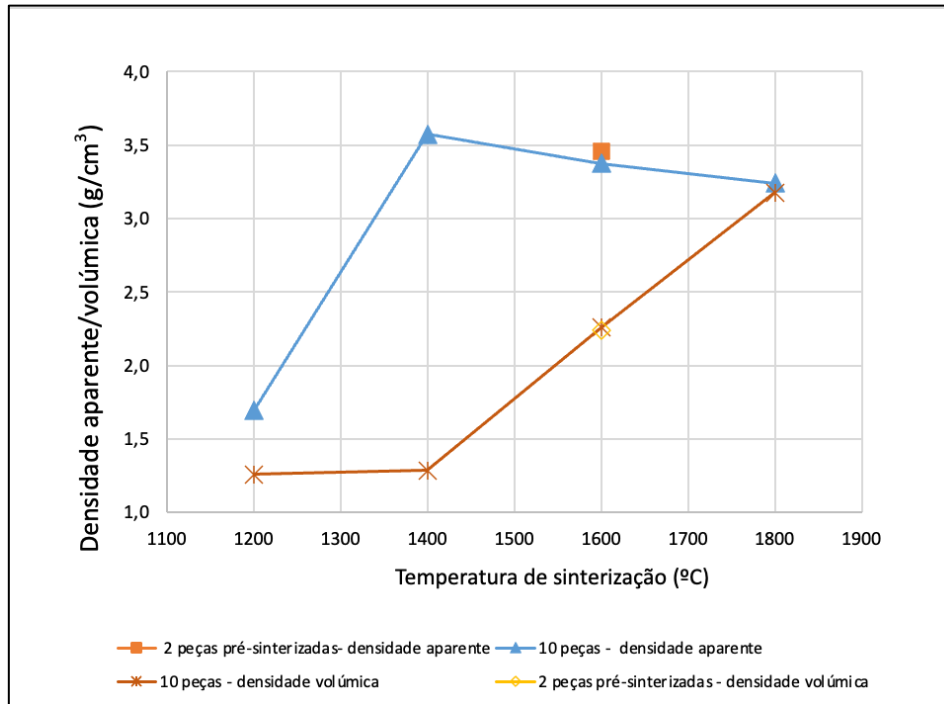


Figura 32 – Densidade aparente e volúmica dos provetes de HAC

Este comportamento demonstra que, até os 1400 °C, há uma densificação rápida devido ao fecho de poros abertos pela difusão de superfície, que aumenta a densidade sem eliminar totalmente os poros internos. Já as peças que foram submetidas à pré-sinterização, a densidade aparente aumenta de forma mais lenta, começando por volta de 1,2 g/cm³ a 1200 °C e chegando apenas a 1,5 g/cm³ aos 1400 °C. No entanto, aos 1800 °C, atinge aproximadamente 3,2 g/cm³. Este comportamento indica que a pré-sinterização promove uma menor densificação inicial, mas há um ganho significativo em altas temperaturas, quando a sinterização completa começa a fechar os poros internos, elevando a densidade (TP3 -Ceramics: Sintering and Microstructure, 2016).

A Figura 33 demonstra a relação da porosidade fechada com a absorção de água das peças sinterizadas e das peças pré-sinterizadas de HAC.

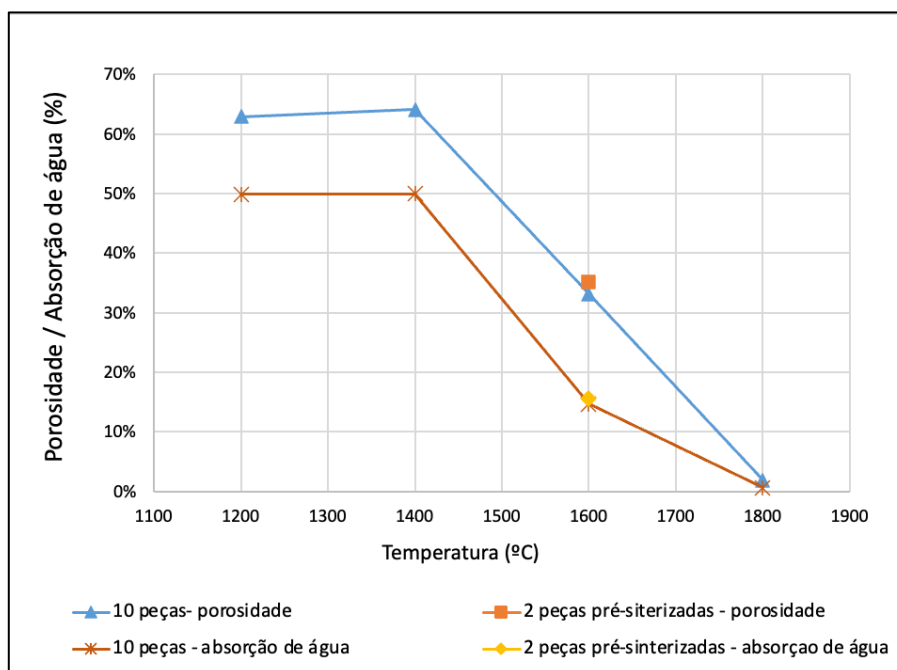


Figura 33 – Porosidade dos provetes de HAC

Este gráfico mostra a relação entre a porosidade e a absorção de água com a temperatura. A temperaturas de 1200 °C e 1400 °C, as peças sinterizadas apresentam uma absorção de água elevada, de aproximadamente 50%. Este valor alto de absorção indica uma estrutura ainda porosa, que permite a penetração de água devido à sinterização incompleta. Nestes níveis de temperatura, o processo de sinterização ainda não foi suficiente para fechar os poros internos de maneira eficaz (Tong et al., 2018).

À medida que a temperatura de sinterização aumenta, observa-se uma diminuição na porosidade, especialmente a partir dos 1600 °C. Esse comportamento ocorre devido à densificação do material durante a sinterização, onde a energia térmica facilita o fecho dos poros e aumenta a densidade do material. A redução da porosidade a esta temperatura, indica que o processo de sinterização está a progredir de forma mais completa, fechando a maioria dos poros e, assim, reduzindo a capacidade de absorção de água (Salehi & Salem, 2009).

A 1800 °C, a absorção de água aproxima-se de 0%, indicando que a estrutura da cerâmica está praticamente densificada. A eliminação dos poros neste nível de temperatura reduz drasticamente a capacidade de absorção, o que é característico de cerâmicas totalmente sinterizadas. Este fenómeno ocorre devido ao fechamento completo dos poros e à densificação máxima do material (Tong et al., 2018).

Já as amostras pré-sinterizadas apresentam uma redução mais uniforme tanto na porosidade quanto na absorção de água, indicando que a pré-sinterização ajuda a controlar a densidade do material de forma mais gradual. A pré-sinterização é

conhecida por iniciar a eliminação de poros em temperaturas mais baixas, facilitando a densificação final em altas temperaturas (Ramli et al., 2022).

As peças pré-sinterizadas a 1600 °C que apresentam uma absorção de água muito baixa, em comparação com peças sinterizadas em temperaturas mais altas. Isto sugere que a pré-sinterização contribui para uma estrutura inicial menos porosa, facilitando a densificação durante a sinterização final a 1600 °C. Em cerâmicas, a pré-sinterização é uma técnica frequentemente utilizada para reduzir a porosidade e melhorar a densidade final (Han et al., 2022).

4.2.2 Provetes de hidroxiapatite

Durante a impressão dos provetes de hidroxiapatite, observou-se que o pó HAp-1 tinha um espalhamento adequado, produzindo uma fina camada homogênea. Porém, a deposição de ligante sobre o pó resultou em gotículas que permaneciam à superfície do pó sem serem absorvidas no pó, o que poderá indicar uma falta de afinidade ligante-pó.



Figura 34 -Imagem da camada de HAp-1 após a impressão

Dos testes com a HAp-2, foi possível observar que o espalhamento do pó era heterogêneo, por deixar zonas não cobertas de pó (Figura 35). Por outro lado, verificou-se uma boa afinidade entre o material e o ligante.



Figura 35 - Imagem da camada de HAp-2 após a impressão

Um dos motivos para o pó não ter um bom espalhamento durante a impressão pode estar relacionado com o espalhador, assim como com a humidade ambiente, que também pode influenciar o comportamento de dispersão. A influência da humidade ambiente no espalhamento do pó já foi anteriormente descrita na literatura por outros autores (Du et al., 2020).

Outro fator que pode ter influência sobre estes resultados de impressão pode estar relacionado com o tipo de ligante utilizado. Foi utilizado um ligante, que é compatível com o pó de pedra, no entanto, pode não ser adequado e compatível com o pó de hidroxiapatite.

Com o objetivo de avaliar a afinidade entre o ligante e a matéria-prima, foi feita uma análise de determinação do ângulo de contacto. Foi também usado água para efeitos de comparação.

Na Figura 36 estão apresentados os resultados gráficos da afinidade da cada matéria-prima (HAp-1, HAp-2 e HAC) com o ligante e com a água.

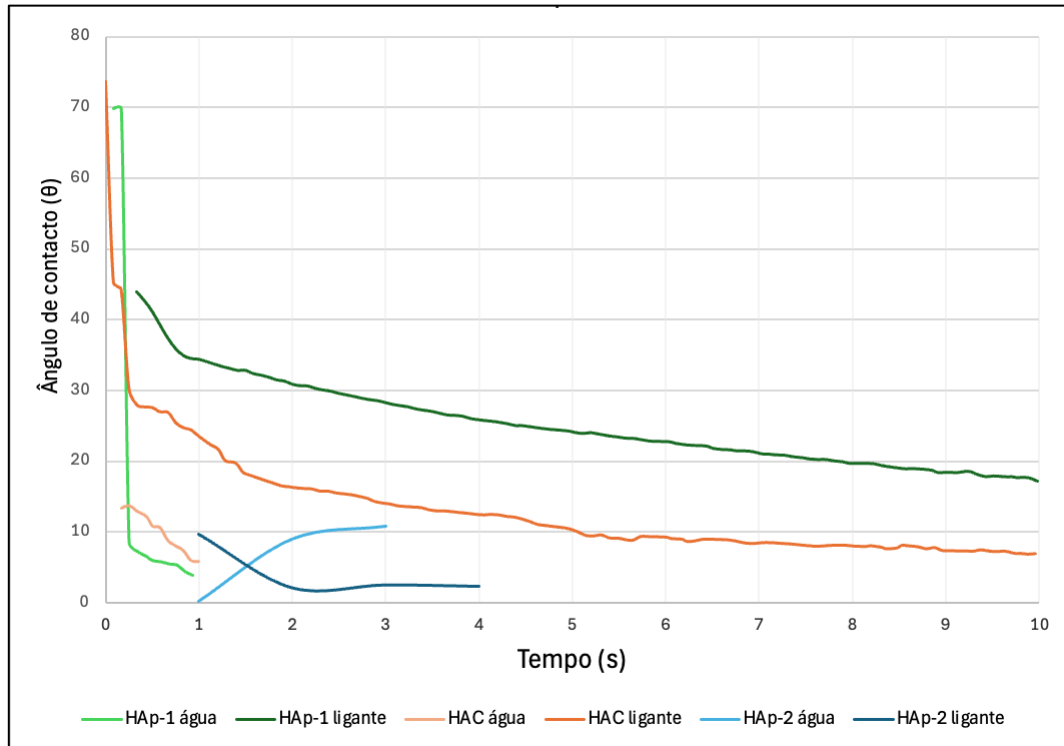


Figura 36 – Ângulo de contacto entre o ligante/água e os pós de HAp-1, HAp-2 e HAC

Da observação da Figura 36 verifica-se que a HAp-1 e a HAC necessitam apenas de 1 segundo para absorver a água, enquanto a HAp-2 demora cerca de 3 segundos.

Relativamente ao ligante, as curvas da Figura 37 indicam que a HAC e a HAp-1 demoram muito mais tempo a absorver o ligante, cerca de 10 segundos a mais, que a HAp-2. Estes resultados estão em concordância com os testes realizados aos provetes de hidroxiapatite. Contudo, no caso da HAC, os resultados não são coerentes com os testes realizados, uma vez que durante o processo de impressão, a HAC demonstrou uma boa afinidade com o ligante.

Este último resultado pode ser atribuído a possíveis erros experimentais na medição do ângulo de contacto. No que respeita aos valores do ângulo de contacto, a tabela seguinte apresenta os valores de aderência entre o material e o líquido, permitindo verificar se o material é um bom indicador de aderência (Picolo & Lebrão, [s.d.]).

A Tabela 15 apresenta os valores do ângulo de contacto, obtidos para as três matérias-primas (HAp-1, HAp-2 e HAC) em contacto com o ligante e com a água, ao fim de um segundo.

Tabela 15– Valores do ângulo de contacto ao fim de 1 segundo

	HAp-1	HAp-2	HAC
Água	5°	0°	6°
Ligante	34°	10°	23°

A partir dos valores apresentados na Tabela 15 pode concluir-se que, independentemente dos valores do ângulo de contacto, todas as matérias-primas testadas são hidrofílicas, quer estejam em contacto com a água ou com o ligante. (Nunes et al., 2008). Isto significa que todas as amostras demonstram uma aderência parcial a qualquer líquido.

Além disso, é possível constatar que ao final de 1 segundo a HAp-2 absorve mais rapidamente qualquer líquido (ligante ou água) em relação aos outros pós.

Com base nestes resultados, pode-se verificar que a amostra mais aderente a qualquer líquido é a HAp-2

5. CONCLUSÃO

A presente tese aborda a produção de *scaffolds* em biocerâmica, com foco na utilização de hidroxiapatite, através de manufatura aditiva, utilizando a tecnologia de *Binder-Jetting*. Este estudo permitiu investigar as propriedades físicas, químicas e mecânicas de dois pós de hidroxiapatite (HAp-1 e HAp-2), e compará-las com um material de referência (HAC), muito utilizado em *binder-jetting*.

A análise granulométrica mostrou que a HAp-2 apresenta partículas mais finas e uma distribuição granulométrica mais estreita ($Span = 1,75$) em comparação com a HAp-1 ($Span = 3,01$) e a HAC ($Span = 8,38$). Esta última matéria-prima apresenta uma ampla variação de tamanhos de partículas.

A diferença entre as distribuições de tamanho de ambas as hidroxiapatites deve-se ao facto de a HAp-2 ter sofrido um processo de calcinação enquanto a HAp-1 sofreu um processo de atomização. Estas diferenças de processos térmicos, confirmam-se nas micografias de SEM pela sua forma geométrica.

Em relação à fluidez das matérias-primas pela avaliação da razão de Hausner (RH), a HAp-1, indicou uma boa fluidez ($RH = 1,328$). Por outro lado, a HAp-2 apresentou uma fluidez mais limitada ($RH = 1,893$), o que pode ser explicado pelo seu menor tamanho de partícula e à maior tendência à coesão.

A análise por difração de raios X revelou que a HAp-2 possui uma cristalinidade superior à da HAp-1, evidenciada por picos mais estreitos e definidos, resultado do tratamento térmico que recebeu. Além disso, a HAp-2 contém uma pequena quantidade de carbonato de cálcio, que não foi identificada na HAp-1. Por sua vez, a HAC mostrou-se ser composta principalmente por alumina, com uma estrutura altamente cristalina.

Nos ensaios de sinterização realizados com a HAC notou-se um aumento gradual da densidade à medida que a temperatura subia até 1400 °C, estabilizando-se depois disso. Esse comportamento é típico dos mecanismos de difusão e eliminação de poros que ocorrem durante o processo de sinterização, sendo crucial para a obtenção de materiais cerâmicos com boas propriedades mecânicas.

Durante os ensaios de impressão, ficou claro que o pó de HAp-1 tem um bom espalhamento, resultando em camadas homogêneas. No entanto, sua baixa afinidade com o ligante prejudicou a formação adequada das peças. Por outro lado, a HAp-2 mostrou uma afinidade muito maior com o ligante, embora o seu espalhamento tenha sido irregular, deixando algumas áreas descobertas. O material de referência, HAC, apesar de ter apresentado bons resultados durante a impressão, mostrou inconsistências nos testes de ângulo de contato, o que pode estar ligado a variações experimentais.

A análise do ângulo de contato entre os líquidos (água e ligante) e os diferentes pós revelou que todos os materiais são hidrofílicos, absorvendo os líquidos testados em maior ou menor grau. A HAp-2 destacou-se como o material com a maior

capacidade de absorção, tanto para a água quanto para o ligante, após apenas 1 segundo.

Com este estudo, conclui-se que a otimização da impressão 3D de hidroxiapatite exige uma abordagem multifatorial, onde a escolha do pó, a formulação do ligante, as condições ambientais e os parâmetros do equipamento devem ser ajustados de forma integrada, garantindo a produção de peças com qualidade, precisão e integridade estrutural adequadas para aplicações biomédicas.

6. ESTUDOS FUTUROS

Após este estudo, recomenda-se a realização de testes misturando os pós de hidroxiapatite em diferentes proporções, como por exemplo, 90% de HAp-1 e 10% de HAp-2 para avaliar o comportamento da mistura, de modo a alcançar um bom espalhamento do pó durante a impressão, bem como uma afinidade com o ligante.

Adicionalmente, sugere-se novos ensaios experimentais com outros tipos de ligantes, nomeadamente aqueles específicos para materiais cerâmicos, como a poliacrilamida. Após obter resultados satisfatórios no processo de impressão de provetes de hidroxiapatite, sugere-se a realização de ensaios de caracterização, incluindo testes de flexão e de porosidade, entre outras técnicas relevantes.

Além dos testes propostos, é importante investigar como a temperatura de sinterização afeta as propriedades finais dos *scaffolds* de hidroxiapatite. Diferentes temperaturas podem alterar a densidade, a cristalinidade e a resistência mecânica das amostras. Portanto, recomenda-se realizar ensaios térmicos para encontrar a temperatura de sinterização ideal, que melhore a integridade estrutural dos *scaffolds* sem prejudicar a sua biocompatibilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, J. H., Kim, J., Han, G., Kim, D. E., Cheon, K. H., Lee, H., Kim, H. E., Kim, Y. J., Jang, T. S., & Jung, H. Do. (2021). 3D-printed biodegradable composite scaffolds with significantly enhanced mechanical properties via the combination of binder jetting and capillary rise infiltration process. *Additive Manufacturing*, 41, 101988. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2021.101988>
- Alexandrea P. (2024). *The Complete Guide to Binder Jetting in 3D Printing*. 3D Natives. <https://www.3dnatives.com/en/powder-binding100420174/>
- Almeida Filho, E. de, Assis, C. M. de, Vercik, L. de O., & Guastaldi, A. C. (2007). Biomateriais: deposição de hidroxiapatita sobre superfície de Ti-cp modificada por aspersão térmica. *Química Nova*, 30(5), 1129–1232. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000500034>
- Denry, I., & Kuhn, L. T. (2016).
- André, E., De Sousa, G., Ricardo, E., Quevedo, N., Coorientador, Marcelo, H., & Prado Da Silva. (2003). Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas universidade federal do ceará - ufc centro de tecnologia departamento de engenharia mecânica e de produção programa de mestrado em engenharia e ciência de materiais. https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/2524/1/2003_dis_agsgaldino.pdf
- Barba, D., Alabort, E., & Reed, R. C. (2019). Synthetic bone: Design by additive manufacturing. *Acta Biomaterialia*, 97, 637–656. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.07.049>
- Bose, S., Bhattacharjee, A., Banerjee, D., Boccaccini, A. R., & Bandyopadhyay, A. (2021). Influence of random and designed porosities on 3D printed tricalcium phosphate-bioactive glass scaffolds. *Additive Manufacturing*, 40, 101895. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2021.101895>
- Bulina, N. V., Makarova, S. V., Baev, S. G., Matvienko, A. A., Gerasimov, K. B., Logutenko, O. A., & Bystrov, V. S. (2021). A study of thermal stability of hydroxyapatite. *Minerals*, 11(12). <https://doi.org/10.3390/min11121310>
- Ceramics Engineering: Pressure Vs. Pressureless Sintering. (2019). InternationalSyalons.
- Cinici, B., Yaba, S., Kurt, M., Yalcin, H. C., Duta, L., & Gunduz, O. (2024). Fabrication Strategies for Bioceramic Scaffolds in Bone Tissue Engineering with Generative Design Applications. *Biomimetics* 2024, Vol. 9, Page 409, 9(7), 409. <https://doi.org/10.3390/BIOMIMETICS9070409>
- Design and Characterization of Calcium Phosphate Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering.” *Dental Materials*, vol. 32, no. 1, Jan. 2016, pp. 43–53, <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.008>. Accessed 15 Oct. 2021.
- Du, W., Ren, X., Ma, C., & Pei, Z. (2019). Ceramic binder jetting additive manufacturing: Particle coating for increasing powder sinterability and part strength. *Materials Letters*, 234, 327–330. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.118>

- Du, W., Ren, X., Pei, Z., & Ma, C. (2020). Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review on Density. In *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME* (Vol. 142, Issue 4). American Society of Mechanical Engineers (ASME). <https://doi.org/10.1115/1.4046248>
- Ebrahimi, M., Botelho, M. G., & Dorozhkin, S. V. (2017). Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. In *Materials Science and Engineering C* (Vol. 71, pp. 1293–1312). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.039>
- Ferreira, C. R. D., Santiago, A. A. G., Vasconcelos, R. C., Paiva, D. F. F., Pirih, F. Q., Araújo, A. A., Motta, F. V., & Bomio, M. R. D. (2022). Study of microstructural, mechanical, and biomedical properties of zirconia/hydroxyapatite ceramic composites. *Ceramics International*, 48(9), 12376–12386. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.01.102>
- Fries, A. T., Laura, & Pereira, D. C. (2025). Métodos termoanalíticos aplicados em análise farmacêutica industrial. *salão do conhecimento*. <https://publicacoeseventos.unijui.edu.br/index.php/salaokonhecimento/articloe/view/17245>
- Fiume, E., Magnaterra, G., Rahdar, A., Verné, E., & Baino, F. (2021). Hydroxyapatite for biomedical applications: A short overview. In *Ceramics* (Vol. 4, Issue 4, pp. 542–563). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ceramics4040039>
- nanoXIM•HAp202. (2024). Fluidinova.com. <https://www.fluidinova.com/products/hap202>
- Garot, C., Bettega, G., & Picart, C. (2021). Additive Manufacturing of Material Scaffolds for Bone Regeneration: Toward Application in the Clinics. *Advanced Functional Materials*, 31(5). <https://doi.org/10.1002/adfm.202006967>
- Garrido, C. A., Clarete, T., Vieira, F., & Sampaio, S. (2010). uso da biocerâmica no preenchimento de fAlhas ósseas use of BIO CERAMICS In filling Bone DEFECTS. In *Rev Bras Ortop* (Vol. 45, Issue 4).
- Gokuldoss, P. K., Kolla, S., & Eckert, J. (2017). Additive manufacturing processes: Selective laser melting, electron beam melting and binder jetting-selection guidelines. In *Materials* (Vol. 10, Issue 6). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ma10060672>
- Gomes, D. S., Santos, A. M. C., Neves, G. A., & Menezes, R. R. (2019). A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. In *Ceramica* (Vol. 65, Issue 374, pp. 282–302). Associação Brasileira de Cerâmica. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653742706>
- Guo, N., & Leu, M. C. (2013). Additive manufacturing: Technology, applications and research needs. In *Frontiers of Mechanical Engineering* (Vol. 8, Issue 3, pp. 215–243). <https://doi.org/10.1007/s11465-013-0248-8>

- Han, D., Zhang, J., Liu, P., Wang, D., Wang, J., & Wang, S. (2022). Effect of the pre-sintering atmosphere on the microstructures and optical qualities of transparent spinel ceramics. *Ceramics International*, 48(6), 7806–7814. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.11.328>
- Hench, L. L. (1991). Bioceramics: From Concept to Clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(7), 1487–1510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x>
- Hench, L. L. (2002). Third-Generation Biomedical Materials. *Science*, 295(5557), 1014–1017. <https://doi.org/10.1126/science.1067404>
- Jang, K. oh, Ma, X., Zhu, J., Xu, H., Wang, G., & Zhao, B. (2017). Phase Equilibria in the System “FeO”-CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO at Different CaO/SiO₂ Ratios. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 48(3), 1547–1560. <https://doi.org/10.1007/S11663-017-0955-3/METRICS>
- Kalita, S. J., Bhardwaj, A., & Bhatt, H. A. (2007). Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering C*, 27(3), 441–449. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.018>
- Ke, D., & Bose, S. (2018). Effects of pore distribution and chemistry on physical, mechanical, and biological properties of tricalcium phosphate scaffolds by binder-jet 3D printing. *Additive Manufacturing*, 22, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.020>
- Kumar, A., Kargozar, S., Baino, F., & Han, S. S. (2019). Additive Manufacturing Methods for Producing Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Composite Scaffolds: A Review. In *Frontiers in Materials* (Vol. 6). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00313>
- Kunchala, P., & Kappagantula, K. (2018). 3D printing high density ceramics using binder jetting with nanoparticle densifiers. *Materials & Design*, 155, 443–450. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2018.06.009>
- Lakhdar, Y., Tuck, C., Binner, J., Terry, A., & Goodridge, R. (2021). Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, 116, 100736. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2020.100736>
- LeGeros, R. Z. (2002). Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 395, 81–98. <https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00009>
- Leonor, M., Correia, S., Da, R., Monografia Orientada Pelo, C., José, P., & Salústio, P. (2021). Influência dos deslizantes no índice de escoamento dos pós.
- López-Delgado, A., Fillali, L., José Antonio Jiménez, & López-Andrés, S. (2012). Synthesis of α -alumina from a less common raw material. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64(1), 162–169. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2843-2>
- Luís, D., & Carreira, M. A. (2023). Universidade de Lisboa faculdade de medicina veterinária os diferentes biomateriais osteoindutivos e osteocondutivos

- utilizados na reconstrução dos defeitos ósseos no doente de ortopedia e traumatologia riccardo bastai castanheira da silva.
- Lv, X., Ye, F., Cheng, L., Fan, S., & Liu, Y. (2019). Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment. *Ceramics International*, 45(10), 12609–12624. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.04.012>
- Ly, M., Spinelli, S., Hays, S., & Zhu, D. (2022). 3D Printing of Ceramic Biomaterials. *Engineered Regeneration*, 3(1), 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2022.01.006>
- Masseli, M. R., Kuffner, B. H. B., Vasconcelos, L. V. B., Silva, G., & Sachs, D. (2021). Mechanical and physical characterization of hydroxyapatite/alumina biocomposites produced by the powder metallurgy route for biomedical applications. *Revista Materia*, 26(4). <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210004.1382>
- Materiais, D., De Mestrado, D., & Alegre, P. (2016). Universidade federal do rio grande do sul escola de engenharia departamento de engenharia de materiais programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalurgia e propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina e zircônia com adição de céria heloisa gonçalves campos. <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/142465/000993294.pdf?sequence=1>
- Miguel Fernandes Nunes, B., Presidente, J., Luís Manuel Guerra da Silva Rosa Orientador, D., Rogério Anacleto Cordeiro Colaço Co-Orientador, D., Eduardo Jorge da Costa Alves Vogais, D., & Benilde de Jesus Vieira Saramago Doutora Ana Paula Valagão Amadeu do Serro, D. (2008). Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: Estudo da molhabilidade Engenharia de Materiais.
- Miyajima, H., Momenzadeh, N., & Yang, L. (2018). Effect of printing speed on quality of printed parts in Binder Jetting Process. *Additive Manufacturing*, 20, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.008>
- Oliveira De Amorim, M., Meazza, K., Oliveira, A. A., Carlos, J., Sales Júnior, C., Ruiz, Y. L., Carlos, J., Andrade, S., Filho, A. V., General, A., Octávio, R., Arthur, S., & Filho, V. (2020). Síntese e caracterização de hidroxiapatita natural extraída de escamas de pirarucu (*Arapaima gigas*). *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25(1), e-12591. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200001.0917>
- Piccolo, N., Marraccini, S., & Lebrão, G. (n.d.). ANÁLISE DO ÂNGULO DE CONTATO DE MATERIAIS SUPERHIDROFÓBICOS. <https://maua.br/files/122018/analise-do-angulo-contato-materiais-superhidrofobicos-281650.pdf>
- Pires, A. L. R., Bierhalz, A. C. K., & Moraes, Â. M. (2015). Biomaterials: Types, applications, and market. In *Química Nova* (Vol. 38, Issue 7, pp. 957–971). Sociedade Brasileira de Química. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150094>

- Polak, S. J., Levengood, L., Wheeler, M. T., Maki, A. J., Clark, S. G., & Johnson, A. J. (2011). Analysis of the roles of microporosity and BMP-2 on multiple measures of bone regeneration and healing in calcium phosphate scaffolds. *Acta Biomaterialia*, 7(4), 1760–1771. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.030>
- Putra, N. E., Mirzaali, M. J., Apachitei, I., Zhou, J., & Zadpoor, A. A. (2020). Multi-material additive manufacturing technologies for Ti-, Mg-, and Fe-based biomaterials for bone substitution. In *Acta Biomaterialia* (Vol. 109, pp. 1–20). Acta Materialia Inc. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.03.037>
- Qu, H. (2020). Additive manufacturing for bone tissue engineering scaffolds. *Materials Today Communications*, 24. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101024>
- Ramesh, S., Aw, K. L., Tolouei, R., Amiriyani, M., Tan, C. Y., Hamdi, M., Purbolaksono, J., Hassan, M. A., & Teng, W. D. (2013). Sintering properties of hydroxyapatite powders prepared using different methods. *Ceramics International*, 39(1), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.103>
- Ramli, M. I. I., Salleh, M. A. A. M., Abdullah, M. M. A. B., Aziz, I. H., Ying, T. C., Shahedan, N. F., Kockelmann, W., Fedrigo, A., Sandu, A. V., Vizureanu, P., Chaiprapa, J., & Nergis, D. D. B. (2022). The Influence of Sintering Temperature on the Pore Structure of an Alkali-Activated Kaolin-Based Geopolymer Ceramic. *Materials* 2022, Vol. 15, Page 2667, 15(7), 2667. <https://doi.org/10.3390/MA1507266>
- Reis, R. F. L. R. (2021, Novembro). *Fabrico Aditivo [Review of Fabrico Aditivo]*.
- Reis, R. F. L. R. (2021, Novembro). *Fabrico Aditivo [Review of Fabrico Aditivo]*.
- Rey, C., Combes, C., Drouet, C., & Somrani, S. (2008). Tricalcium phosphate-based ceramics. In *Bioceramics and their Clinical Applications* (pp. 326–366). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1533/9781845694227.2.326>
- Rolamentos de Cerâmica na Indústria Aeroespacial: Aplicações e Benefícios. (n.d.). Retrieved November 7, 2024, from <https://www.rolibras.com.br/rolamentos-de-ceramica-na-industria-aeroespacial-aplicacoes-e-beneficios>
- Ryu, J. H., Kwon, J. S., Kim, K. M., Hong, H. J., Koh, W. G., Lee, J., Lee, H. J., Choi, H. J., Yi, S., Shin, H., & Hong, M. H. (2019). Synergistic Effect of Porous Hydroxyapatite Scaffolds Combined with Bioactive Glass/Poly(lactic- co-glycolic acid) Composite Fibers Promotes Osteogenic Activity and Bioactivity. *ACS Omega*, 4(1), 2302–2310. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B02898/ASSET/IMAGES/LARGE/AO-2018-02898A_0007.JPEG
- Salehi, M., & Salem, A. (2009). Influence of sintering temperature on microstructural changes of ceramic Raschig ring. In *Korean J. Chem. Eng* (Vol. 26, Issue 2).
- Šimková, L., & Šulcová, P. (2019). Characterization and thermal behavior of hydroxyapatite prepared by precipitation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138(1), 321–329. <https://doi.org/10.1007/S10973-019-08144-5/METRICS>

- Valadas Velez Telha, FP (2015, junho). Análise da influência da mudança do ângulo de contato na injetabilidade de rejuntas [Review of Análise da influência da mudança do ângulo de contato na injetividade de rejuntas].
- Tethon 3D. (2019, September 11). <https://tethon3d.com/>
- Thermo Scientific Phenom ProX G6 Desktop SEM | Blue Scientific. (2021, September 10). Blue Scientific. <https://blue-scientific.com/product/phenom-prox/>
- Tissue Engineering and Regenerative Medicine. (n.d.). National Institute of Biomedical Imaging and Bioengineering. <https://www.nibib.nih.gov/science-education/science-topics/tissue-engineering-and-regenerative-medicine#pid-1156>
- Tong, Z., Liu, T., Wang, D., Gao, T. T., & Wang, J. Y. (2018). Effect of sintering temperature on properties of alumina ceramic supports in complex sintering. *Huaxue Gongcheng/Chemical Engineering (China)*, 46(12), 15–20. <https://doi.org/10.3969/J.ISSN.1005-9954.2018.12.004>
- Tõnsuaadu, K., Gross, K. A., Pluduma, L., & Veiderma, M. (2012). A review on the thermal stability of calcium apatites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(2), 647–659. <https://doi.org/10.1007/S10973-011-1877-Y/FIGURES/4>
- TP3 -Ceramics: Sintering and Microstructure. (2016). <https://www.epfl.ch/labs/lmc/wp-content/uploads/2018/08/TP3-English-2016.pdf>
- Wang, B., Yang, H., Jin, Z., Zheng, T., Chen, G., & Dong, Z. (2023). Effect of Al₂O₃ on Viscosity and Structure of SiO₂-FeO-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO Slag System. *JOM*, 75(4), 1221–1229. <https://doi.org/10.1007/S11837-022-05632-2/METRICS>
- Wang, P. E., & Chaki, T. K. (1993). Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate. *Journal of materials science materials 1n medicine*, 4, 150–158.
- What is Sintering and Hot pressing? (2019). Meetyou Carbide. <https://www.meetyoucarbide.com/what-is-sintering-and-hot-pressing/>
- Woodard, J. R., Hildore, A. J., Lan, S. K., Park, C. J., Morgan, A. W., Eurell, J. A. C., Clark, S. G., Wheeler, M. B., Jamison, R. D., & Wagoner Johnson, A. J. (2007). The mechanical properties and osteoconductivity of hydroxyapatite bone scaffolds with multi-scale porosity. *Biomaterials*, 28(1), 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.08.021>
- Xiao, X., Liu, R., & Huang, Q. (2008). Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(11), 3429–3435. <https://doi.org/10.1007/s10856-008-3499-x>
- Yang, Y., He, F., & Ye, J. (2016). Preparation, mechanical property and cytocompatibility of freeze-cast porous calcium phosphate ceramics reinforced

- by phosphate-based glass. *Materials Science and Engineering C*, 69, 1004–1009. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.008>
- Zastulka, A., Clichici, S., Tomoaia-Cotisel, M., Mocanu, A., Roman, C., Olteanu, C. D., Culic, B., & Mocan, T. (2023). Recent Trends in Hydroxyapatite Supplementation for Osteoregenerative Purposes. In *Materials* (Vol. 16, Issue 3). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma16031303>
- Zhao, J., Sun, J., Li, Y., Xia, R., Zhang, W., Wang, B., Fang, X., Liu, Y., & Guo, H. (2022). Wood-plastic materials with organic–inorganic hybrid phase change thermal storage as novel green energy storage composites for building energy conservation. *Journal of Materials Science*, 57(5), 3629–3644. <https://doi.org/10.1007/S10853-021-06861-7/METRICS>
- Zhou, Z., Lennon, A., Buchanan, F., McCarthy, H. O., & Dunne, N. (2020a). Binder jetting additive manufacturing of hydroxyapatite powders: Effects of adhesives on geometrical accuracy and green compressive strength. *Additive Manufacturing*, 36, 101645. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2020.101645>
- Zhou, Z., Lennon, A., Buchanan, F., McCarthy, H. O., & Dunne, N. (2020b). Binder jetting additive manufacturing of hydroxyapatite powders: Effects of adhesives on geometrical accuracy and green compressive strength. *Additive Manufacturing*, 36, 101645. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2020.101645>



**Instituto Superior
de Engenharia**

Politécnico de Coimbra