

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**FABRICAÇÃO DE IMPLANTES INTRAORBITAIS VIA PROCESSAMENTO
DIGITAL DE LUZ (DLP)**

Ycaro Breno Alves de Almeida

São Carlos-SP

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**FABRICAÇÃO DE IMPLANTES INTRAORBITAIS VIA PROCESSAMENTO
DIGITAL DE LUZ (DLP)**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Murilo Camuri Crovace

Agência Financiadora: (CNPq - Processo: 156919/2023-0)

São Carlos-SP

2025

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família por apoiarem meus passos nessa jornada. Que mesmo distante, foram meu abrigo. Na saudade de vocês, encontrei coragem para concluir mais essa etapa.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Piauí (2023).

“Os olhos são inúteis se a mente é cega”.
OSCAR WILDE



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ycaro Breno Alves de Almeida, realizada em 09/09/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Paula da Luz (UFSCar)

Prof. Dr. Italo Leite de Camargo (IFSP)

AGRADECIMENTOS

Ciência, de fato, não se faz sozinha. Só tenho a agradecer a todos os que passaram, os que partiram e os que permaneceram, e de alguma forma deixaram sua marca, contribuindo neste trabalho com incentivos, apoio ou ajuda. Meu muito obrigado.

Agradeço primeiramente à Deus, por me amparar nos diversos momentos de angústias que houve no desenvolvimento deste trabalho, que não foram poucos.

Aos meus familiares, especialmente meus pais, Fernando Dias e Maria de Jesus, e meu irmão, Fernando Jr., que mesmo distante se fizeram presente. Por todo carinho e apoio oferecido. Sem vocês nada disso seria possível. Deixo meu muito obrigado para minha avó Maria Ferreira (*in memoriam*), minha figura materna e exemplo de fé.

Ao meu orientador, Prof. Murilo Crovace, muito obrigado pela excelente orientação. Pelas conversas construtivas, regadas de conselhos e ensinamentos. Expresso minha gratidão pela paciência na resolução de problemas e inúmeras dúvidas, cuja quantidade foi considerável ao longo desses dois anos. Creio que eu o tenha dado alguns fios de cabelo branco.

Ao meu amigo de laboratório Lucas do Carmo, por me acompanhar e ajudar em diversos ensaios e ter me contemplado com o seu conhecimento. Sou imensamente grato por essa parceria.

Ao técnico José Rodrigues (Zé), pelo apoio técnico na produção do Biosilicato.

Ao Leonardo Consonni, por fornecer o SBF (*simulated body fluid*) para o teste de bioatividade.

À Geovana Lira, por ter me disponibilizado o forno para o tratamento das peças impressas.

Aos meus companheiros de laboratório (LMBio e LaMaV), em particular minha galera do fundão, pela parceria e momentos constante de troca de conhecimento.

De modo especial, gostaria de agradecer aos meus ufianos, Luana Gois, Bruno Barbosa e Matheus Ribeiro, que tive o prazer de reencontrar em terras São Carlenses. Sou profundamente grato por terem feito minha passagem se tornar mais fácil, me inserindo no mundo polimérico e metálico. Aos meus amigos poliméricos e metálicos, só tenho a agradecer por todos os momentos de descontração, que contribuíram mesmo

que indiretamente com essa dissertação. Vocês foram pra mim, um lembrete que o esforço pra ganhar a vida que quero não deve roubar a vida que tenho.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº156919/2023-0.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Diversas situações clínicas exigem cirurgias que reduzem o volume da cavidade orbitária, o que torna necessária a reposição desse volume para preservar a estética do paciente. Ainda não há consenso sobre o material ideal para isso. Uma alternativa promissora é o implante de Biosilicato, já testado clinicamente. No entanto, sua fabricação por fusão-solidificação limita a criação de formas complexas. Nesse contexto, o processo digital de luz (DLP) surge como uma técnica de manufatura aditiva cerâmica que oferece alta qualidade superficial e precisão dimensional. Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi a fabricação de forma inédita, de implantes intraorbitais, a base de Biosilicato usando a técnica DLP. A obtenção e caracterização do Biosilicato foi realizada com sucesso mediante análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e fluorescência de raios-X (FRX). Foi evidenciado os efeitos da moagem com e sem solvente através de análises dilatométricas. Sendo visto que a sinterização pode ser realizada a 950 °C sem ocorrência de *foaming* expressivo, preservando a integridade da estrutura impressa. De posse do Biosilicato, preparou-se a suspensão para impressão via DLP, visando alta concentração de sólidos e boa estabilidade. O estudo reológico com diferentes teores de sólidos (30, 40 e 50% vol) e dispersante (0,1 - 5% vol) indicou que a formulação com 40% de sólidos e 5% de dispersante, embora apresentasse viscosidade ligeiramente acima do valor ideal, foi tomada como adequada e escolhida para a impressão dos implantes intraorbitais. Os implantes foram impressos com sucesso, resultando em peças com estrutura giróide e livres de defeitos após os processos térmicos de *debinding* e sinterização. Os testes de bioatividade in vitro em fluido corporal simulado (SBF) mostraram a formação de hidroxicarbonato apatita (HCA) após apenas 6 horas de imersão.

Palavras-chave: Implante intraorbital; Biosilicato; Manufatura Aditiva, Fotopolimerização em cuba, Processamento Digital de Luz.

ABSTRACT

MANUFACTURING OF INTRAORBITAL IMPLANTS VIA DIGITAL LIGHT PROCESSING (DLP)

Several clinical situations interrupt surgeries that reduce the volume of the orbital cavity, making it necessary to replace this volume to preserve the patient's aesthetics. There is still no consensus on the ideal material for this. A promising alternative is the Biosilicate implant, already clinically tested. However, its production by melt-solidification limits the creation of complex shapes. In this context, the digital light process (DLP) emerges as a ceramic additive manufacturing technique that offers high surface quality and dimensional accuracy. Therefore, the objective of this study was to manufacture, in a novel way, intraorbital implants based on Biosilicate using the DLP technique. Biosilicate was successfully obtained and characterized using differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray fluorescence (XRF) analysis. The effects of milling with and without solvent were demonstrated through dilatometric analyses. Sintering can be performed at 950°C without significant foaming, preserving the integrity of the printed structure. Using the Biosilicate, a suspension was prepared for DLP printing, involving a high solids concentration and good stability. The rheological study with different solids contents (30, 40 and 50% vol) and dispersant (0.1 - 5% vol) indicated that the formulation with 40% solids and 5% dispersant, although presenting viscosity slightly above the ideal value, was considered adequate and chosen for printing the intraorbital implants. The implants were successfully printed, resulting in gyroid-structured, defect-free parts after the thermal debinding and sintering processes. In vitro bioactivity tests in simulated body fluid (SBF) showed the formation of hydroxycarbonate apatite (HCA) after only 6 hours of immersion.

Keywords: Intraorbital implant; Biosilicate; Additive Manufacturing, Vat Photopolymerization, Digital Light Processing.

PUBLICAÇÕES

- ALMEIDA, Y.; CROVACE, M. Additive manufacturing (AM) of porous non-silicate bioceramics. *In*: BAINO, F.; MONTAZERIAN, M. **Porous Bioceramics for Biomedical Applications**. Elsevier, Publication Date: 01 - Feb – 26.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – BIOSILICATO: POTENCIAL CLÍNICO E EFEITOS DO PROCESSAMENTO	5
2.1 Introdução	5
2.2 Revisão Bibliográfica	6
2.2.1 Vidros e vitrocerâmicas bioativos.....	6
2.2.2 VC's bioativas e Biosilicato.....	12
2.2.3 Sobre o problema clínico do preenchimento de cavidades orbitais.....	14
2.2.4 Biosilicato: Usos na clínica e potenciais para uso como implantes intraorbitais.....	17
2.3 Materiais e Métodos	20
2.3.1 Preparação do Biosilicato	20
2.3.1.1 Síntese do Biosilicato.....	20
2.3.1.2 Moagem do Biosilicato.....	21
2.3.2 Caracterização do Biosilicato.....	21
2.3.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	21
2.3.2.2 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	22
2.3.2.3 Distribuição do tamanho de partículas (DTP)	22
2.3.2.4 Dilatometria ótica	22
2.4 Resultados e discussão.....	23

2.4.1	Caracterização do Bios obtido (DSC e FRX)	23
2.4.2	Distribuição do tamanho de partículas (DTP)	25
2.4.3	Dilatometria ótica.....	26
2.4.4	Caracterização do novo Bios obtido (DSC e FRX).....	30
2.4.5	Distribuição do tamanho de partículas (DTP) do vidro novo.....	31
2.4.6	Dilatometria ótica do Bios novo.....	33
2.5	Conclusões.....	37
CAPÍTULO 3 – ESTABILIZAÇÃO E VISCOSIDADE DE SUSPENSÕES CONTENDO BIOSILICATO		38
3.1	Introdução.....	38
3.2	Revisão Bibliográfica	39
3.2.1	Estabilização de suspensão cerâmica.....	39
3.2.2	Reologia de suspensão cerâmica	44
3.2.2.1	Comportamento independente do tempo	46
3.2.2.2	Comportamento dependente do tempo	49
3.2.3	Suspensões não-aquosas à base de biovidros	50
3.3	Materiais e Métodos	56
3.3.1	Elaboração das suspensões fotossensíveis	56
3.3.2	Medidas de viscosidade	57
3.3.3	Teste de estabilidade	57
3.4	Resultados e Discussão.....	58
3.4.1	Estudo reológico das suspensões cerâmicas de Biosilicato	58
3.4.2	Estabilidade das suspensões fotossensíveis de Biosilicato	68
3.5	Conclusões.....	73
CAPÍTULO 4 – IMPRESSÃO DO IMPLANTES INTRAORBITAIS VIA PROCESSAMENTO DIGITAL DE LUZ (DLP)		74
4.1	Introdução.....	74
4.2	Revisão Bibliográfica.....	75
4.2.1	Processamento Digital de Luz (DLP) e sua origem.....	75
4.2.2	Processo de cura: Efeito de parâmetros e outras variáveis.....	80
4.2.3	Processamento térmico pós-impressão: Debinding e sinterização.....	83
4.2.4	Estado da arte de impressão de vidro por DLP.....	91

4.3	Materiais e Métodos	95
4.3.1	Impressão e pós-processamento dos implantes	96
4.3.2	Caracterização dos impressos biocerâmicos	98
4.3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	98
4.3.2.2	Microporosidade	99
4.3.2.3	Ensaio de Bioatividade (SBF-K9)	100
4.4	Resultados e Discussão	103
4.4.1	Impressão do implante intraorbital: amostra à verde	103
4.4.2	Análise termogravimétrica (ATG)	105
4.4.3	Impressão do implante intraorbital: amostra sinterizada	107
4.4.4	Ensaio de bioatividade: Imersão em SBF-K9	110
4.5	Conclusões	116
CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES		117
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....		119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		120

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1: Análise de composição e propriedade de biocerâmicas bioativas.....	13
Tabela 2.2: Distribuição da causa da perda de globo ocular e o material da esfera utilizada.....	15
Tabela 2.3 – Distribuição das complicações segundo o material da esfera utilizado.....	16
Tabela 2.4 – Comparação dos teores em %p do Bios obtido.....	24
Tabela 2.5 – Comparação dos teores em %p do novo Bios obtido.....	31
Tabela 3.1 – Comparativo do efeito da presença do dispersante em teor ótimo nos parâmetros do modelo Herschel-Bulkley de suspensões de BioS fotossensíveis.....	65
Tabela 4.1 - Mecanismos de transporte de material na sinterização.....	87
Tabela 4.2 – Protocolo de queima (debinding e sinterização) das amostras impressas.....	98
Tabela 4.3 - Reagentes utilizados na preparação de 1L da solução de SBF-K9.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1: Limites composicionais de vidros e vitrocerâmicas bioativas frente a ligação óssea e ligação com tecidos moles.....	8
Figura 2.2: Espectros de bioatividade para vários implantes biocerâmicos: (A) Taxa relativa de biorreatividade; (B) Dependência temporal da formação de ligação óssea na interface do implante.....	9
Figura 2.3: Estágios de formação da camada de HCA em vidro bioativo.....	10
Figura 2.4: Implantes utilizados no trabalho de Brandão. Biovidro, a esquerda e Biosilicato (FI), ao lado direito.....	18
Figura 2.5: Fluxograma da etapa I – Caracterização do vidro precursor.....	20
Figura 2.6: Temperaturas características do BioS vítreo obtidas por DSC.....	23
Figura 2.7: Distribuição do tamanho de partículas do processo de moagem em duas etapas.....	25
Figura 2.8: Perfil progressivo do Bios durante a dilatométrica ótica.....	26
Figura 2.9: Curva dilatométrica do BioS após calcinação (a esquerda) e cristalização (a direita)	28
Figura 2.10: Temperaturas características do novo BioS obtidas por DSC.....	30
Figura 2.11: Acompanhamento da distribuição do tamanho de partículas ao longo do processo de moagem.....	32
Figura 2.12: Perfil progressivo do novo Bios durante a dilatométrica ótica.....	33
Figura 2.13: Comparação entre as amostras queimadas no ensaio de dilatométrica após diferentes rotas de moagem.....	35
Figura 2.14: Comportamento de retração linear do BioS novo na faixa de 500 - 1000°C.....	35
Figura 2.15: Estudo de sinterização isotérmica do BioS sob diferentes temperaturas.....	36
Figura 3.1: Mecanismos de estabilização de suspensões.....	42
Figura 3.2: Formação da dupla camada na superfície da partícula.....	43
Figura 3.3: Influência da morfologia das partículas cerâmicas nas linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento.....	46
Figura 3.4: Classificação do comportamento reológico de fluidos.....	47

Figura 3.5: Curvas de escoamento típicas de fluidos.....	48
Figura 3.6: Comportamentos reológicos dependentes do tempo.....	50
Figura 3.7: Efeito do tipo de polímero na dispersão das partículas de Bioglass® 45S5: (a) Efeito dos polímeros catiônicos no potencial zeta das suspensões de Bioglass® 45S5 dispersos em uma mistura de água com 20%vol de etanol; (b) Efeito dos polímeros aniônicos e do polímero neutro no potencial zeta das suspensões de Bioglass® 45S5 dispersos em uma mistura de água com 20%vol de etanol.....	51
Figura 3.8: Reologia das suspensões com 45S5: (a) viscosidade das suspensões frente diferentes teores de sólido, (b) viscosidade da suspensão em relação à taxa de cisalhamento.....	53
Figura 3.9: Efeito de diferentes métodos de mistura na viscosidade das pastas de vidro com diferentes cargas sólidas (a), Efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade da pasta com 60% em peso preparada por diferentes métodos de mistura.....	55
Figura 3.10: Viscosidade das suspensões de vidro com diferentes tamanhos de partículas e diferentes teores de sólidos.....	56
Figura 3.11: Fluxograma da Etapa II: Incorporação do pó de Biosilicato na resina fotocurável.....	58
Figura 3.12: Etapas do ensaio de sedimentação com a utilização de proveta.....	59
Figura 3.13: Efeito da concentração de sólidos na viscosidade aparente das suspensões cerâmicas produzidas. Valores referentes a taxa de cisalhamento de 30 s^{-1}	60
Figura 3.14: Comportamento reológico das suspensões de BioS com 30% (a), 40% (b) e 50% (c) de concentração de sólidos contendo diferentes teores de dispersantes (0 – 5%p.) em função da taxa de cisalhamento. Os ensaios foram conduzidos em aproximadamente 23°C	63
Figura 3.15: Tensão de cisalhamento \times taxa de cisalhamento para as suspensões de BioS sob distintos teores de dispersantes (0 - 5%p) contendo 30% (a), 40% (b) e 50% (c) de volume de sólidos. As curvas foram ajustadas pelo modelo de Herschel-Bulkley, as linhas pontilhadas representam este ajuste.....	66
Figura 3.16: Evoluções das curvas reológicas da suspensão 40%vol. de sólidos com 5%BYK111 na presença de diferentes percentuais de polímero secundário (Etileno glicol).....	68

Figura 3.17: Evolução da sedimentação de suspensões de BioS de 30 vol% após 72 h.....	70
Figura 3.18: Suspensão de BioS após 5 dias no teste de sedimentação.....	70
Figura 3.19: Acompanhamento no crescimento da viscosidade com o passar do tempo da suspensão 40% de BioS.....	71
Figura 3.20: Acompanhamento da viscosidade com o passar do tempo da resina pura.....	73
Figura 4.1: Diferentes configurações de impressão 3D: (a) <i>top-down</i> e (b) <i>bottom-up</i>	78
Figura 4.2: Espalhamento e transmitância da luz em meio das partículas de uma suspensão cerâmica.....	81
Figura 4.3 : Diagrama esquemático do processo de <i>debinding</i> no interior de uma peça a verde: (em A) O aquecimento de 0–200 °C provoca o derretimento do ligante sólido; (em B) Ocorrência do <i>debinding</i> primário (200-300°C), onde o ligante gaseificado e o gás ácido acrílico se movem de dentro para fora do corpo verde no ligante derretido; (em C) Formação de canais interconectados no interior do corpo a verde; (em D) Ocorrência do <i>debinding</i> secundário (300-600°C), os produtos de pirólise do ligante e do gás CO ₂ são descarregados através de canais interconectados.....	85
Figura 4.4: Efeito dos parâmetros de queima no processo de <i>debinding</i> : (A) Análise de TG e DTG; (B) Diferentes curvas de sinterização e sua comparação entre taxa de aquecimento; (C) <i>Scaffolds</i> obtidos pelos diferentes programas de queima e suas morfologias correspondentes.....	86
Figura 4.5: Caminhos de transporte de material durante a sinterização.....	88
Figura 4.6: Estágios da sinterização: (a) Condição inicial representado por esferas em contato tangencial; (b) Próximo ao final do estágio inicial; as esferas começaram a coalescer, ampliando a região de contato pelo crescimento dos “pescoços”; (c) Estágio intermediário; formação de os grãos canais de poros nas bordas dos grãos em virtude do formato de dodecaedros; (d) Estágio final; o encontro de quatro dodecaedros forma os poros, nos cantos de inclusões tetraédricas.....	90
Figura 4.7: Sinterização do Biosilicato: Porosidade aparente (Pap) em função do tempo de permanência (temperatura variando de 975 -1100°C)	91

Figura 4.8: Peças de Bioglass® produzidas por DLP: (a) Estrutura celular cilíndrica (scaffold); (b) Implante personalizado.....	92
Figura 4.9: Arquitetura diamante e morfologia superficial sob diferentes condições de sinterização: 1000°C/ 1h(a,b) e 1100°C/1h (c, d)	93
Figura 4.10: Estrutura giróide impressa por DLP: estrutura verde (a), estrutura após sinterização a 1000 °C/1h (b), macroporosidade (c) e morfologia (d) do impresso.....	94
Figura 4.11: Fluxograma da Etapa III: Impressão do implante intraorbital e suas posteriores caracterizações.....	96
Figura 4.12 Modelo do implante intraorbital (estrutura com suporte), visualizado no software Chitubox.....	96
Figura 4.13: Estágios de queima das amostras impressas.....	98
Figura 4.14: Exemplo do tratamento realizado nas imagens obtidas do MEV através do software Image-J para a determinação da microporosidade.....	100
Figura 4.15: Ilustração esquemática do ensaio de bioatividade.....	103
Figura 4.16: Implante intraorbital de Biosilicato impresso.....	103
Figura 4.17: Micrografias SEM das superfícies de amostras a verde (a,b).	104
Figura 4.18: Detalhe na disposição das camadas impressas.....	105
Figura 4.19: Curva TG/DTG do BioS impresso (à verde)	106
Figura 4.20: Comparativo entre as amostras impressas: antes e após a queima.....	107
Figura 4.21: Micrografias SEM das superfícies de amostras sinterizadas (a,b).	108
Figura 4.22: Detalhe da superfície sinterizada.....	109
Figura 4.23: Espectroscopia de Infravermelho após diferentes tempos de ensaios de imersão em SBF-K9.....	110
Figura 4.24 - Micrografias SEM e espectros EDS das superfícies das amostras de BioS: (a) controle – sem imersão; (b) 6hrs em SBF; (c) 12hrs em SBF; (d) 1 dia em SBF; (e) 3 dias em SBF e (f) 7 dias em SBF.....	114

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α – alfa

β - beta

γ - gama

ζ – zeta

η – eta

μ - microm

π - pi

τ - tau

4-HBA - 4-hidroxibutil acrilato

ASTM - *American Standard for Testing of Materials*

BioS - Biosilicato

BYK 111- Éster de ácido fosfórico, Disperbyk 111

CAGR - Taxa composta de crescimento anual (*Compound annual growth rate*)

Cd – Profundidade de cura

Cw – Largura de cura

DLP – Processamento Digital de Luz (*Digital light processing*)

DO – Dilatometria ótica

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTP – Distribuição do tamanho de partículas

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FRX - Fluorescência de Raios-X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Hap - Hidroxiapatita

HCA – Hidroxicarbonato apatita

HDDA - Diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA)

I_B - Índice de bioatividade

LaMaV – Laboratório de Materiais Vítreatos

LCD – Display de cristal líquido

LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural

LMBio – Laboratório de Materiais Bioativos

LSC - Líquidos Super-Resfriados

MA- Manufatura aditiva

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PAA – Ácido poliacrílico

PE - Polietileno

PMMA – Acrílico

PPTA - Tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado

PVA – Poliacetato de vinila

SBF-K9 - *Simulated Body Fluid*

TMPTA - Triacrilato de 1,1,1-trimetilol propano

TPO - Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina

UV- Ultravioleta

VC's – Vitrocerâmico

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A ocorrência de doenças, o desenvolvimento de tumores, bem como a possibilidade de traumas são passíveis de atingir o organismo humano em diversos pontos, afetando assim vários órgãos. Uma estrutura importante sujeita a ser acometida por estes fardos, é a estrutura óculo-orbital e conseqüentemente os olhos. Essa disposição ao ser prejudicada, acaba apresentando a perda ocular como uma dolorosa consequência. A utilização de implantes artificiais como medida de remediar essa situação é uma prática ancestral, que iniciou com egípcios e romanos empregando materiais moldáveis como argila, com o intuito de recuperar o aspecto estético aceitável. Hoje, essa necessidade ainda é uma realidade para uma parcela da população que é acometida com problemas oculares e acabam tendo como desfecho a formação de uma cavidade anoftálmica vazia (BAINO e POTESTIO., 2016; BAINO et al., 2019).

A geração do vazio na cavidade anoftálmica é oriunda de operações clínicas que afetam toda a anatomia e fisiologia da órbita, tais como a retirada do globo ocular por inteiro denominado como processo de enucleação, ou ainda quando apenas uma parte do conteúdo do olho é removido no procedimento conhecido por evisceração. A sua ocorrência normalmente é motivada, por inflamação ou dor crônica que ocorre nos pacientes atrelado ao órgão que perdeu a função. A possibilidade de contornar a insatisfação com a aparência acaba também servindo como estímulo em muitos casos. No entanto, alinhado ao processo cirúrgico deve ser realizado o preenchimento dessa cavidade, com a finalidade de prevenir grandes deformações, provocadas pela contração dos músculos e movimentação dos tecidos circunvizinhos à região sem conteúdo (SCHELLINI et al., 2015). No Brasil, um estudo realizado no pronto-socorro oftalmológico do Hospital São Paulo, da Universidade Federal de São Paulo, identificou a ocorrência de 61 enucleações e 121 eviscerações no período de janeiro de 2013 a setembro de 2018. Nesse período, foram realizadas 326.866 consultas no pronto-socorro, resultando em uma incidência de 0,06% de procedimentos de enucleação ou evisceração. (KASE et al., 2025).

A necessidade acerca do preenchimento adequado das cavidades anoftálmicas, implicou no desenvolvimento de certos materiais direcionados para esta função. Atualmente, os principais materiais comerciais utilizados são baseados em acrílico (PMMA), polietileno (PE) ou silicone (SOUSA et al., 2012). No entanto, mesmo que

produzido em uma forma porosa, como é o caso do polietileno, esta abordagem apresenta sérios inconvenientes. Por se tratar de um material polimérico não-bioativo, com o passar do tempo, o corpo tende a rejeitá-lo e acaba por realizar um processo de expulsão da peça (ou “extrusão”), uma vez que este não manifesta nenhum tipo de interação positiva com o organismo.

Diante disso, surgiu o interesse por materiais bioativos, que conseguissem se ligar diretamente com tecidos vivos. Dessa forma, alguns vidros bioativos e fosfatos de cálcio emergiram como possíveis candidatos. Uma composição de vidro notável é a $23,75\text{Na}_2\text{O}-23,75\text{CaO}-48,5\text{SiO}_2-4\text{P}_2\text{O}_5$ (% em peso) que dá origem ao Biosilicato (BioS). Esta vitrocerâmica é capaz de agregar excelentes propriedades mecânicas, inerente da sua cristalização total, mas que, ocorre sem impactar o seu elevado nível de bioatividade. Somado às qualidades mencionadas, o Biosilicato possui outras propriedades interessantes como: osteocondução, osteoindução e efeito bactericida (CROVACE et al., 2016).

A utilização do Biosilicato como material base para a confecção de implantes intraorbitais tem demonstrado grande potencial; esta aplicação já vem sendo estudada e indicou resultados favoráveis, tanto em testes *in vivo* (BRANDAO et al., 2012; BRANDAO et al., 2013) quanto clínicos. Os estudos clínicos mais recentes, inclusive, revelaram a ausência de alterações no organismo, assim como inexistência de migração, formação de abscessos ou inflamação ao redor dos implantes (BRANDAO, 2016).

No entanto, outro ponto relevante em relação aos implantes intraorbitais, gira em torno da rota produtiva adotada para a sua fabricação, que ainda se limita aos meios convencionais de fusão-solidificação. A adoção dessa via de produção reflete, consequentemente, em peças com maior peso, geometria restrita e acabamento limitado. Um grupo de técnicas de produção que vem se destacando em diversos setores e que possui grande potencial de contornar estas limitações é a manufatura aditiva (MA). A MA possui como caráter principal de operação, a deposição camada por camada do material, levando à impressão de uma peça análoga ao modelo virtual desenvolvido. O seu uso acabou se tornando particularmente interessante para o setor médico, principalmente pela possibilidade de customização, adequando o produto a situação do paciente e suas necessidades (BARCZEWSKI et al., 2022).

Dentre as muitas técnicas de MA, destaca-se a técnica de processamento digital de luz (DLP), principalmente para a fabricação de materiais cerâmicos. Seu princípio de funcionamento baseia-se na cura seletiva mediante a exposição de luz UV de uma resina fotossensível; assim, tem-se a consolidação de várias camadas, permitindo a estruturação da peça. Esta técnica é capaz de imprimir peças com tamanho reduzido, mas ao mesmo tempo assegurando um alto grau de detalhamento, em virtude do elevado poder de resolução que ela oferece. Como resultado, uma ótima qualidade de acabamento nos produtos impressos é atingida (LOVO et al., 2020). Vale ressaltar, ainda, que as peças produzidas podem exibir uma maior leveza em comparação às peças produzidas de maneira tradicional, por conta da possibilidade de controle da porosidade.

Portanto, tendo em vista que não foi encontrado na literatura nenhum estudo publicado referente ao processamento de implantes via DLP do Biosilicato, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo processo de fabricação de implantes intraorbitais de Biosilicato, avaliando a viabilidade da fabricação através da técnica DLP.

Com o intuito de organizar e esclarecer os dados da melhor forma possível, o texto foi dividido em quatro capítulos:

- O capítulo 2 discute a obtenção e caracterização do Biosilicato, destacando seu potencial de aplicação na vertente de preenchimento de cavidades anoftálmicas. Foi detalhada sua obtenção e efeitos da ausência e presença de solvente durante seu processo de moagem, de modo a deixá-lo pronto para o processo de impressão via DLP. Nesta etapa, foi visto as consequências negativas do processo de moagem à úmido, ocasionando *foaming* durante sinterização do BioS. A partir da otimização da etapa de moagem, foi possível a obtenção de amostras que conservaram o formato após o tratamento térmico, sendo evidenciado a temperatura de 950°C como temperatura ideal de sinterização.
- O capítulo 3 aborda a preparação das suspensões à base de BioS empregadas posteriormente na impressão via DLP. Foram estudados os efeitos do teor de sólidos na viscosidade das suspensões produzidas. Como resultados principais, o teor de sólidos de 40%vol foi escolhido para os testes subsequentes, por mais que a viscosidade aparente tenha se mostrado

superior ao limite que normalmente é tido por diversos autores como ideal. Com relação a estabilidade das suspensões, não houve sedimentação observável no período de estudo, embora tenha se notado uma gradual e significativa elevação na viscosidade das suspensões com o tempo.

- O capítulo 4 apresenta as etapas para a obtenção do implante através do processo DLP (*Digital light processing*), desde o projeto, fabricação das peças a verde até os tratamentos térmicos, de *debinding* e sinterização. Em seguida, o implante com geometria giróide foi caracterizado em relação à microporosidade e bioatividade *in vitro*.
- Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste estudo, assim como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 – BIOSILICATO: POTENCIAL CLÍNICO E EFEITOS DO PROCESSAMENTO

2.1 Introdução

O vidro, tal qual outros materiais como: madeira, pedra e cerâmica, pode ser considerado um dos mais antigos processados pelo homem. Embora de maneira incerta, sua origem remete a civilizações mesopotâmicas ou egípcias, datando de séculos antes de Cristo, estando atrelado principalmente à fabricação de peças decorativas (CHOPINET, 2019; BERENJIAN e WHITTLESTON, 2017). O conhecimento acerca desse material, antes limitado e complexo, evoluiu significativamente com o passar do tempo. A definição mais atual (ZANOTTO e MAURO, 2017) estabelece que o vidro é, um estado condensado da matéria, não cristalino e fora de equilíbrio, que apresenta uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (LSC) originais, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSC. Seu destino, no limite do tempo infinito, é cristalizar.

Grandes avanços puderam ser alcançados, levando os vidros a terem aplicação em alta tecnologia, a partir do entendimento melhor acerca desse material e de suas propriedades notáveis. Foi descoberto no final da década de 1960 que certas composições de vidro apresentavam uma propriedade incomum: a formação de uma ligação direta com o tecido ósseo. Assim estes vidros foram denominados “bioativos”, sendo capazes de a partir da exposição ao meio fisiológico, formar uma ligação com tecidos vivos através da formação de uma camada de hidroxicarbonato apatita (HCA) em sua superfície (ORÉFICE et al., 2006).

O Biosilicato ($48,5\text{SiO}_2 - 23,75\text{Na}_2\text{O} - 23,75\text{CaO} - 4\text{P}_2\text{O}_5$, % em peso) é uma destas novas composições vítreas, resultado de uma produção brasileira (ZANOTTO et al., 2007), pautada principalmente em conseguir unir uma alta bioatividade e boas propriedades mecânicas. Do ponto de vista da bioatividade, o Biosilicato apresenta as seguintes características: o caráter osteocondutivo e osteoindutivo, efeito bactericida, comportamento não citotóxico ou genotóxico (CROVACE et al., 2016). O BioS já encontra diversos usos nos campos da medicina e odontologia (GRANITO et al., 2009; MASSUDA et al., 2009; AZENHA et al., 2010; TIRAPELI et al., 2010; RORIZ et al., 2010; GRANITO et al., 2011; THOMPSON et al., 2019; MARIN et al., 2021). Uma

aplicação muito promissora é como implantes intraorbitais (BRANDAO et al., 2012; BRANDAO et al., 2013; BRANDAO, 2016).

Técnicas mais avançadas de fabricação, como a Manufatura Aditiva (MA), podem ampliar ainda mais o espectro de utilização do BioS. Através da MA, é possível fabricar implantes customizados e com geometria interna e externa complexos. No campo dos materiais cerâmicos, a técnica de DLP vem se destacando pela precisão dimensional e qualidade superficial das peças produzidas. No entanto, apenas um estudo na literatura utilizou o BioS como matéria-prima (ELSAYED et al., 2021). Assim, o primeiro capítulo, além de apresentar uma revisão bibliográfica sobre os vidros e vitrocerâmicos (VC's) bioativos e da aplicação proposta, descreve também a obtenção e caracterização do Biosilicato. A técnica de dilatométrica ótica (DO) foi empregada como ferramenta para determinar as melhores condições de sinterização.

2.2 Revisão Bibliográfica

2.2.1 Vidros e vitrocerâmicas bioativos

A busca por materiais e dispositivos que possibilitem a resolução de casos clínicos complicados, conferindo melhores condições de bem-estar e maior expectativa de vida à população, é a essência por trás do desenvolvimento dos biomateriais (SMALLMAN e BISHOP, 1999).

O uso de materiais como implantes e próteses no âmbito clínico ocorreu há séculos, marcado por exemplo pelo uso da porcelana em tratamentos dentários datado do século XVIII ou do gesso empregado em processos ortopédicos no século XIX, remetendo dessa forma a datas bastante anteriores (PUNJ et al., 2021). Em se tratando de práticas relacionadas a próteses oculares, esse tempo pode ser ainda mais remoto. Descobertas apontam que egípcios e romanos já aplicavam conchas de argilas, com o intuito de recuperar a aparência sobre e sob as pálpebras, tendo registros desses eventos ocorrem por volta de 500 a.C. (BAINO et al., 2019).

O avanço dos biomateriais, no entanto, só ganhou base científica entre as décadas de 1960 e 1970, com a primeira geração de biomateriais voltada à tolerância e inércia biológica. Posteriormente, a busca por interação ativa com o organismo levou ao desenvolvimento de materiais bioativos e bioreabsorvíveis, tais

componentes evidenciaram a segunda geração de biomateriais. Por fim, como meio de contornar o fato de os materiais sintéticos não responderem a estímulos bioquímicos e mudanças nas cargas fisiológicas, uma terceira geração foi projetada com o intuito de estimular respostas celulares específicas em nível molecular. Os vidros bioativos são um exemplo de biomateriais da terceira geração, sendo seu grande diferencial a capacidade de ativar genes que estimulam o crescimento ósseo, através de seus produtos de dissolução (HENCH e POLAK, 2002).

Os vidros bioativos são um grupo de materiais que consistem em redes tridimensionais, constituídas por tetraedros de silício (SiO_4) em conjunto com íons, como cálcio, fósforo e sódio, sem organização estrutural de longo alcance dotados de biocompatibilidade, podem ser interligar ao tecido ósseo, incitando o crescimento de um novo osso à medida que vai sendo consumido com o tempo (OWOEYE et al., 2024). Hoje se sabe que para que essa capacidade de interação seja habilitada, deve se ter em mente alguns requisitos atrelados a composição do vidro bioativo (SHI, 2004):

- I. Uma presença de SiO_2 numa faixa $< 60\%$ mol;
- II. Um alto conteúdo de Na_2O e CaO deve estar presente;
- III. Uma elevada proporção de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$;

A descoberta desses materiais ocorreu em 1971, quando Larry Hench desenvolveu a família de vidros bioativos baseando-se no sistema SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 (ORÉFICE et al., 2006). Em estudos deste sistema, utilizando uma taxa fixa de 6% em peso de P_2O_5 , Hench (HENCH, et al., 1996) conseguiu mapear a relação de dependência composicional de vidros e vitrocerâmicas bioativas frente a formação de ligação óssea e ligação de tecido mole, ou seja, o índice de bioatividade desses materiais. A Figura 2.1 apresenta o diagrama ternário do sistema SiO_2 - Na_2O - CaO resultante da pesquisa de Hench.

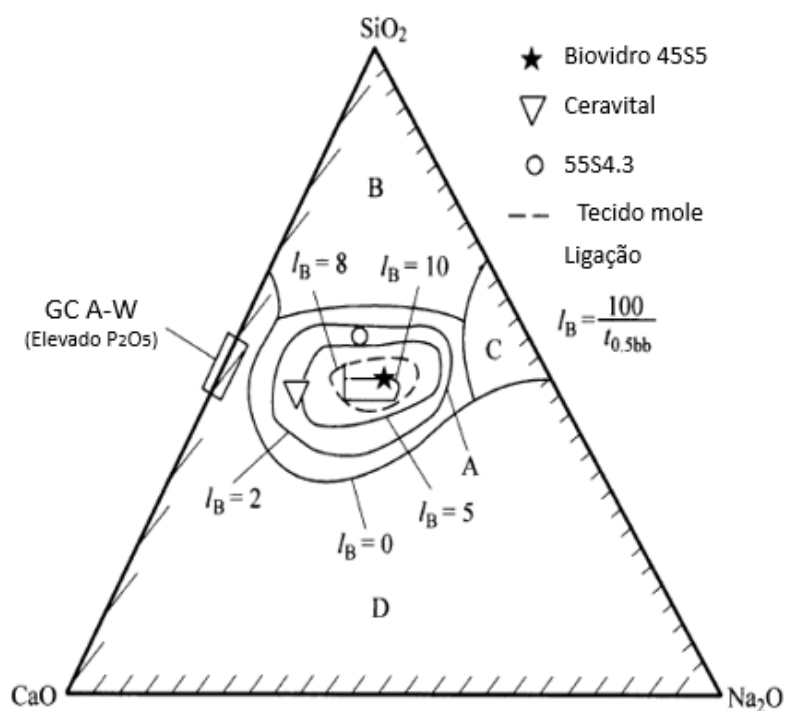


Figura 2.1: Limites composicionais de vidros e vitrocerâmicas bioativas frente a ligação óssea e ligação com tecidos moles. Fonte: SHI, 2004.

Distintos comportamentos biológicos são relatados de acordo com composição vítrea utilizada, criando zonas de bioatividade. Os melhores níveis são encontrados na zona A, região central do diagrama, onde ainda é possível encontrar formação de ligação com tecidos moles, dando destaque para o vidro 45S5. A região C salienta composições reabsorvíveis em períodos de tempos mais prolongados (10-30 dias). As regiões B e D apresentam tendências não tão atrativas em níveis de bioatividade. Enquanto em B, esse caráter exiba condição mínima, fato decorrente da formação fibrosa que encapsula o material, denotando um comportamento inerte. Em D, composições não evidenciam aplicabilidade técnica (SHI, 2004).

Quando comparados com outros materiais dotados de bioatividade, a vantagem dos vidros bioativos frente a cerâmicas de fosfatos de cálcio, por exemplo, advém do seu índice de bioatividade (I_B) superior, o que confere menor intervalo de tempo em dias para que 50% da superfície esteja ligada quimicamente às células do tecido. Com isso, sob mesmas condições experimentais, ao passo que são necessários 32 dias para a hidroxiapatita ter 50% da sua superfície coberta pelo tecido em análise (uma vez que

possui o baixo índice de bioatividade, de 3,1), o Bioglass 45S5 (com $I_B = 12,5$) necessita de apenas 8 dias (PUNJ et al., 2021; HENCH, 1998a; SIQUEIRA e ZANOTTO, 2011). A tendência de bioatividade de vidros e vitrocerâmicas é comparada com outros biocerâmicos na figura 2.2.

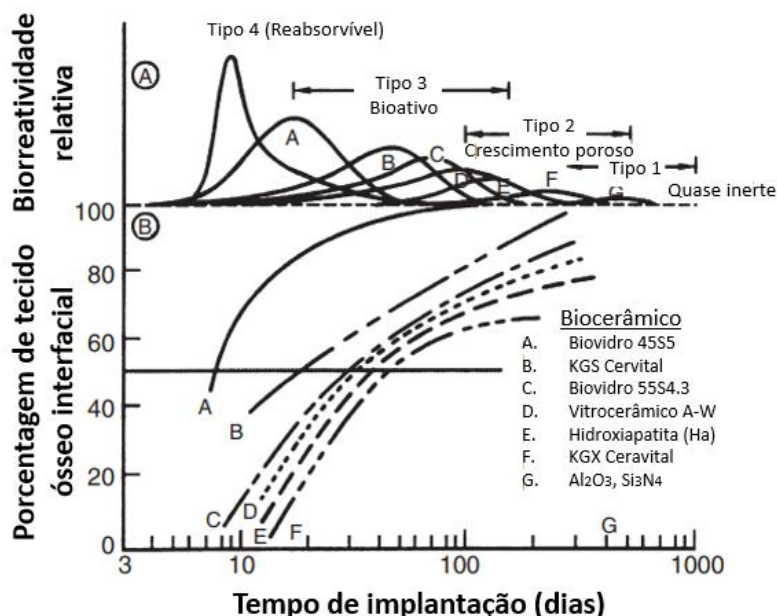


Figura 2.2: Espectros de bioatividade para vários implantes biocerâmicos: (A) Taxa relativa de biorreatividade; (B) Dependência temporal da formação de ligação óssea na interface do implante. Fonte: Adaptado HENCH e BEST, 2013.

De acordo com Hench et al. (2014), a incorporação dos vidros bioativos dentro do organismo, sua interação e seus produtos de dissolução são responsáveis pelo desencadeamento de alterações que levam ao desenvolvimento ósseo. Basicamente cinco reações iniciais possibilitam a consolidação de camada reativa equivalente à fase mineral inorgânica do osso, que serve de alicerce para as sete interações celulares seguintes, que desencadeiam o crescimento ósseo (HENCH, et al., 2014; HENCH e POLAK, 2002). O crescimento da camada de HCA se dar quando em contato com fluidos corporais, o vidro interage com íons alcalinos e alcalinos-terrosos, sendo realizada uma rápida troca iônica entre os íons do material com íons do fluido (estágio I). Tal reação é responsável por um ajuste no pH do meio, que se torna mais alto e propicia a quebra de certas ligações do grupo siloxano (Si-O-Si) e a formação contínua de grupos silanol (Si-OH), resultam na liberação de

sílica solúvel no fluido na forma de silanóis (Si(OH)_4) (estágio II). Estando no fluido, os grupos silanóis podem vim a se condensar, caso o pH seja inferior a 9,5, criando-se uma camada de sílica gel na superfície do vidro (estágio III). Essa camada é porosa e de grande área superficial, o que possibilita uma interação ininterrupta entre o vidro e o fluido, que serve ainda como sitio de nucleação, levando a formação de um filme amorfo rico em $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ sobre a sílica gel devido ao ponto de saturação da solução alcançado pela atuação conjunta de íons cálcio e fosfato tanto do vidro quanto do fluido, que cresce (estágio IV). Por fim, a consolidação da camada de HCA é alcançada, em virtude ao crescimento dessas camadas aliados a incorporação de outras espécies, como os íons carbonato e hidroxilas (estágio V) (HENCH, et al., 2014; HENCH e POLAK, 2002). A Figura 2.3 esquematiza o mecanismo de formação da camada de HCA após o contato do vidro bioativo com fluidos corporais.

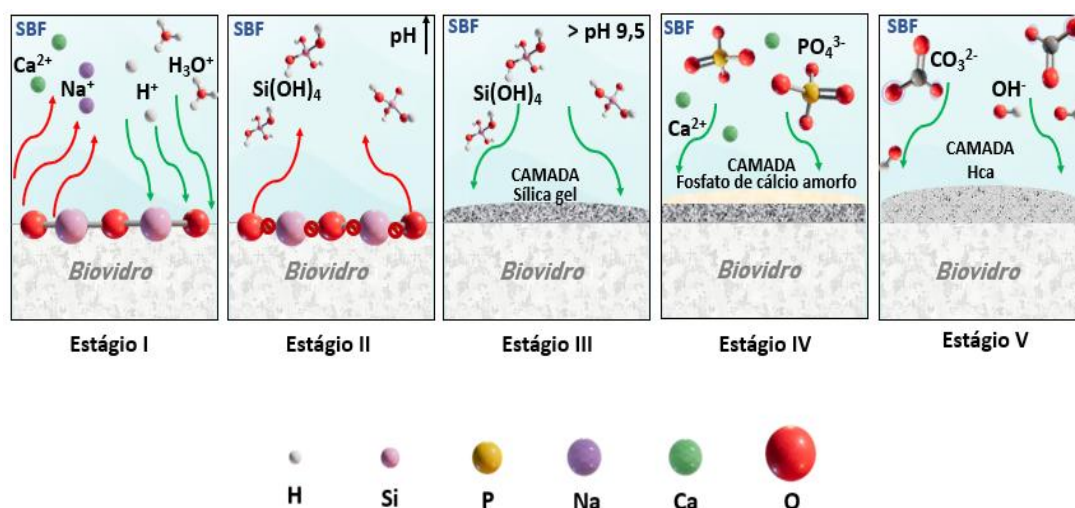


Figura 2.3: Estágios de formação da camada de HCA em vidro bioativo. Fonte: Autoria própria

A consolidação da camada HCA, leva a ocorrência de alguns outros eventos, pautados em processos bioquímicos que favorecidos pela formação desse substrato que dar condições e gera um ambiente oportuno para a adsorção de fatores de crescimento, ação de macrófagos, adesão das células mães, diferenciação de tais células, geração da matriz óssea e sua cristalização, proliferação e crescimento do osso (ORÉFICE et al., 2006; HENCH, et al., 2014).

O desenvolvimento desta camada está intimamente relacionado com a propriedade de osteocondução do material, quanto mais rápido houve a formação da camada de HCA, mais rápido se dará a interligação e desenvolvimento do osso, a partir das reações mencionadas anteriormente. Por conta disso, os vidros bioativos são considerados mais osteocondutores que as cerâmicas de fosfato de cálcio (CROVACE et al., 2016). Todavia, o principal motivo de elencar o vidro bioativo como um material bioativo de classe A, enquanto os fosfatos de cálcio são tidos como classe B, não decorre desta propriedade uma vez que ela ocorre para os dois materiais embora em níveis distintos. Os vidros bioativos além de dar condição para o crescimento ósseo ao longo da interface osso-implante, exibem um caráter osteoindutor, ou seja, geram estímulos que fomentam a formação do novo osso fora da interface de reação (HENCH, et al., 2014). Tal fato decorre dos produtos da dissolução do vidro em meio fisiológico em íons como silício (na forma de silanol), cálcio, sódio e fosfato, a possível combinação destes íons e suas funcionalidades in vivo constituem condição ideal para a formação do osso novo, sendo um critério fulcral as concentrações de íons solúveis de silício e cálcio. Ainda acerca destes produtos de dissolução dos vidros, salienta-se o poder de ativação de sete grupamento de genes voltados para a osteogênese diante da sua presença dentro do organismo, incluindo fator de crescimento de insulina II (IGF-II), proteínas de ligação ao IGF e proteases que clivam o IGF-II de suas proteínas de ligação (CROVACE et al., 2016; JONES et al., 2007).

O primeiro biovidro produzido foi o 45S5 com uma composição de 45% em peso de SiO_2 , 24,5% em peso de Na_2O , 24,5% em peso de CaO e 6% em peso de P_2O_5 , sendo considerado o padrão ouro, uma vez que alcança valores elevados de bioatividade ($I_B=12,5$) oriundas da sua elevada relação cálcio-fósforo, semelhante à dos ossos (CHROMČÍKOVÁ et al., 2023). O 45S5 foi também o primeiro vidro bioativo a ser submetido ao processo de impressão DLP, em 2012, quando Tesabivul e colaboradores (TESAVIBUL et al., 2012) realizaram a obtenção de estruturas celulares à base de Bioglass. Embora os biovidros baseados em sílica representem uma grande extensão e foco de estudo, composições distintas como: Boratos, Borosilicatos, Fosfatos ou Borofosfatos, acabam por expandir o leque de

possibilidade e campos de aplicações no que tange os vidros bioativos (PUNJ et al., 2021).

2.2.2 VC's bioativas e o Biosilicato

O ponto fraco dos biovidros é a sua fragilidade intrínseca, o que acaba restringindo seu potencial de aplicação a usos onde não há solicitação mecânica. Tentativas de reverter este quadro ocorreram mediante a cristalização controlada destes materiais através de tratamentos térmicos adequados, dando origem às vitrocerâmicas. Ceravital, Bioverit e Cerabone são alguns frutos concebidos de tal proposta, tendo propriedades mecânicas amplamente aprimoradas, tornando capaz de estender o campo de aplicação para outras regiões solicitadas que demandavam carga. Contudo, atrelado ao desenvolvimento mecânico de tais materiais, também houve uma redução considerável nos seus índices de bioatividade (CROVACE et al., 2016; SIQUEIRA e ZANOTTO, 2011; ELSAYED et al., 2021; DOGRUL et al., 2021).

Num primeiro momento, mediante tais resultados, acreditou-se que a presença da cristalização inibia a bioatividade do material, podendo até torna-lo inerte. Entretanto, tomando o padrão ouro (45S5) totalmente cristalizado, Peitl et al. (PEITL FILHO et al., 1996) verificou que o tempo para a formação de HCA é reduzido, porém a formação de HCA não é inibida. Peitl (PEITL et al., 2012) concluiu que, para se alcançar um alto nível de bioatividade numa vitrocerâmica pertencente ao sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, é necessária a união de dois fatores: presença de uma fase cristalina altamente solúvel e a liberação de íons fósforo em solução sólida.

Após alguns anos, foi desenvolvido o Biosilicato, uma vitrocerâmica totalmente cristalina obtida sob composição específica $23,75\text{Na}_2\text{O}-23,75\text{CaO}-48,5\text{SiO}_2 - 4\text{P}_2\text{O}_5$ (% em peso). Sua obtenção é possibilitada por um tratamento térmico controlado que ocorre em dois estágios, podendo exibir uma ou duas fases cristalinas: sendo apenas silicato de sódio-cálcio ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$) ou $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ atrelada a uma fase de fosfato de sódio-cálcio (NaCaPO_4) (CROVACE et al., 2016). Este estudo resultou na patente WO 2004/074199 (ZANOTTO et al., 2004) que descreve detalhadamente sua obtenção. Um estudo comparativo entre composição e

algumas propriedades do Biosilicato frente a outras vitrocerâmicas bioativas é apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Análise de composição e propriedade de biocerâmicas bioativas (CROVACE et al., 2016; WORKIE e SHIH, 2022; HENCH, 1998b)

Biocerâmica	Composição (% em peso)	Fase(s) presente(s)	Índice de Bioatividade (I _B)	Resistência a flexão (MPa)	Módulo de Young (GPa)
45S5	45% SiO ₂ – 24,5% Na ₂ O – 24,5% CaO – 6% P ₂ O ₅	Vidro	12,5	40	60
52S4.6	52,1% SiO ₂ – 21,5% Na ₂ O – 23,8% CaO – 2,6% P ₂ O ₅	Vidro	10,5	40	60
Cerabone (A/W)	4,6% MgO – 44,7% CaO – 34% SiO ₂ – 16,2% P ₂ O ₅ – 0,5% CaF ₂	β CaSiO ₃ + Apatita + Vidro	3	215	120
Ceravital	(5-10) % Na ₂ O – (0,5-3) % K ₂ O – (2,5 – 5) % MgO – (30- 35) % CaO – (40-50) % SiO ₂ – (10-50) % P ₂ O ₅	Vidro + Apatita + Devitrita	6	150	150
Bioverit	(3-8) % Na ₂ O – (3-8) % K ₂ O – (2-21) % MgO – (10-34) % CaO – (8-15) % Al ₂ O ₃ – (19-54) % SiO ₂ – (2-10) % P ₂ O ₅ – (3-23) % CaF ₂	Mica + Apatita + Vidro	3	160	90
Hidroxiapatita		Hap	2,5	40-70	80-110
Biosilicato	48,5% SiO ₂ – 23,75% Na ₂ O – 23,75% CaO – 4% P ₂ O ₅ (wt%)	Na ₂ CaSi ₂ O ₆ NaCaPO ₄	10	210	70-80

O estudo de Peitl et al. (2001) que avaliou como a fração volumétrica cristalizada em composições do sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ afetavam a cinética de formação da HCA in vitro. Em comparação ao padrão ouro, foi percebido uma ligeira diferença na solubilidade e na taxa de formação de HCA a favor do 45S5. Contudo, vitrocerâmicas contendo P_2O_5 em sua composição (SSP₄ e SSP₆) foram consideradas materiais classe A, segundo os critérios de Hench; todavia, exibindo uma melhora substancial em suas propriedades mecânicas.

2.2.3 Sobre o problema clínico do preenchimento de cavidades orbitais

Basicamente, duas condições são responsáveis por levar a órbita a estar desprovida do bulbo ocular e incitar a necessidade de preenchimento, podendo ser congênita ou adquirida. De modo congênito, sua ocorrência acontece de modo hereditário, provocando um desenvolvimento incompleto da vesícula óptica. Enquanto a condição adquirida, é ocasionada de modo secundário a doenças oculares ou sistêmicas, bem como tumores intraoculares. Todavia, o que se sabe é que essa condição não possui restrição e pode alcançar qualquer faixa etária. Crianças podem ser afetadas com retinoblastoma ou ainda nascerem com microftalmia congênita, enquanto na fase adulta várias doenças podem culminar nesta ocorrência, como: uveíte crônica, glaucoma absoluto, retinopatia diabética proliferativa, trauma (SCHELLINI et al., 2015). A partir do estudo de Schellini, que avaliou a utilização das esferas não integráveis e as integráveis de fabricação brasileira num grupo de 177 pacientes, algumas causas de perdas oculares são mencionadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Distribuição da causa da perda de globo ocular e o material da esfera utilizada (Adaptado SCHELINNI et al.,2000).

Causa da perda	Frequência (%)			
	PMMA	Polímero Vegetal	Hidroxiapatita	Polietileno
Phthisis bulbi	22,4	61,8	43,5	14,3
Endoftalmite	25,9	29,4	21,7	14,3
Trauma	14,1	13,5	13	28,6
Tumores	3,5	0	9	17,1
Glaucoma	16,5	17,6	4	20
Outros	17,6	0	8,8	5,7
TOTAL	85	45*	23	35

*Alguns pacientes apresentavam mais que uma causa de perda de globo ocular

A intervenção médica se torna necessária na maioria dos casos, uma vez que geralmente o órgão que perdeu a função (cegueira) acaba por gerar incômodos e dores severas. A evisceração (remoção do conteúdo intraocular) e a enucleação (remoção do globo ocular) são procedimentos cirúrgicos adotados que implicam numa diminuição do volume orbitário. No entanto, na medida que é preciso fazer a retirada de certo volume da cavidade orbital, se faz necessário a reposição deste conteúdo, com o intuito de manter a sua integridade anatômica e funcional, evitando as consequências citadas anteriormente (SCHELLINI et al., 2015; KORMANN et al., 2013).

Para a realização do preenchimento pode se recorrer a utilização de enxertos autógenos, oriundos do próprio paciente, sendo osso, gordura, derme e dermogorduroso algumas opções utilizadas nesse procedimento. O ponto forte desse meio de enxertia, está atrelado à grande compatibilidade tecidual exibida, embora oriundo da adoção deste meio exista a possibilidade de absorção do enxerto ao longo do tempo, sem contar a restrição acerca das áreas doadoras e a morbidade do ato cirúrgico que se estende. A utilização de aloenxertos se torna mais viável, uma vez que os biomateriais contornam os obstáculos visualizados no ato cirúrgico, eliminando a necessidade de sítio doador, permitindo maior manipulação e adaptação a situação do paciente, quer seja através de mudanças de design como: forma e tamanho, ou até mesmo por uma maior processabilidade durante a cirurgia (ARAF et al., 2010; TURRET et al.,2008).

A primeira utilização de esfera anoftálmica aconteceu em 1895, quando Van Muller utilizou esferas de vidro oco para restauração do volume. Muitas pesquisas foram desenvolvidas desde então, até que nos anos de 1940, novos materiais como o PMMA ou o silicone se tornaram alternativas populares, todavia como se tratava de materiais inertes que não se integravam com o sítio doador, a longo prazo se tinha a pior ocorrência possível se tratando de um implante, que é a extrusão do mesmo. Um novo conceito de implantes integráveis foi introduzido na década de 80, a partir do uso de hidroxiapatita natural, afim de contornar a dificuldade de extrusão, uma vez que o crescimento fibrovascular através do implante era permitido. A hidroxiapatita sintética e o polietileno poroso são outros conhecidos implantes integráveis (SCHELLINI et al., 2015; BRANDAO et al.,2012; MOURA e VIEIRA, 2007). Contudo novas complicações se mostraram como: deiscências de conjuntiva e exposição da esclera, sendo ainda exibindo em alguns casos a expulsão espontânea do implante, embora nesse caso estes fenômenos estivessem mais atrelados a falhas técnicas do que ligado ao tipo de material utilizado, uma vez que elas só ocorriam em momentos precoces do pós-operatório e nunca após a integração com o tecido (SCHELINNI et al., 2007; SCHELINNI et al.,2000). Por fim, técnicas de acoplamento e revestimento de pinos consiste nos últimos mecanismos de aprimoramentos voltadas para estes tipos de implantes. A distribuição de complicações de acordo com o material utilizado também foi alvo de estudo num grupo de 177 pacientes por Schellini, sendo estas complicações mencionadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Distribuição das complicações segundo o material da esfera utilizado (Adaptado SCHELINNI et al.,2000).

Causa da perda	Frequência (%)							
	PMMA		P. Vegetal		Hidroxiapatita		Polietileno	
	ABS.	REL.	ABS.	REL.	ABS.	REL.	ABS.	REL.
Deiscência	28	32,9	15	44,1	8	34,8	4	11,4
Extrusão	28	32,9	7	20,6	1	4,3	1	2,9
TOTAL	56/85	65,9	22/34	64,7	9/23	39,1	5/35	14,3

Mesmo mediante tal esforço, a adoção de um material ideal para o desenvolvimento de implante intraorbital ainda não ocorreu e continua a ser debatido. O que se sabe é que o implante ideal deve realizar a reposição do volume orbitário de modo adequado levando em consideração o tamanho do defeito orbital, assegurando uma boa motilidade ao implante e garantindo baixos índices de ocorrências como: exposição, extrusão, infecção ou migração. Mantendo as propriedades características de um biomaterial como biocompatibilidade, caráter não alergênico e não cancerígeno. Vale destacar a necessidade acerca do valor final razoável do material, uma vez que se tem a possibilidade de obtenção em larga escala desse produto, além das questões atreladas a propriedades do material como: espessura do material, suas propriedades e o seu efeito dentro do organismo, tal qual a pressão do conteúdo orbital do material (KORMANN et al., 2013, ARAF et al., 2010; MARANO e TINCANI, 2016).

2.2.4 Biosilicato: Usos na clínica e potenciais para uso como implantes intraorbitais

Detendo osteocondutividade e osteoindução, efeito bactericida, caráter não citotóxico ou genotóxico, além de contribuir no processo de angiogênese, tais propriedades intrínsecas do Biosilicato lhe potencializam e direcionam fortemente para aplicação no setor biomédico (CROVACE et al., 2016). A sua utilização já foi estudada como alternativa em diversas situações clínicas, desde a mais imediata, relacionado à enxertia de ossos longos como a tíbia (GRANITO et al., 2009; GRANITO et al., 2011) ou fêmur (AZENHA et al. 2010). É possível citar seu uso em situações mais específicas como: tratamento de hipersensibilidade nos dentes (TIRAPELLI et al., 2010), reparação óssea de alvéolos dentários (RORIZ et al., 2010) ou seio maxilar (THOMPSON et al., 2019), scaffolds (MARIN et al., 2021) e substitutos da cadeia ossicular no ouvido médio (MASSUDA et al., 2009).

Uma classe distinta de implantes que pode se beneficiar do uso do Biosilicato é o de implantes intraorbitais, ou seja, voltados para o preenchimento da cavidade anoftálmica. A demanda acerca desse preenchimento acontece devido à transformações sofridas pela cavidade orbitária ocasionadas pela ausência do olho ou de seu conteúdo, como: contração dos músculos extraoculares, diminuição dos

fórnicas conjuntivais e mobilização dos tecidos orbitários (ocorrendo por meio do reposicionamento da gordura orbitária), os quais culminam em consequências tal qual enoftalmia (aprofundamento do olho na órbita ocular), arqueamento da pálpebra inferior, contração da cavidade com depressão da pálpebra superior e blefaroptose (relaxação ou queda da pálpebra superior) (SOARES et al., 1994; MOURA e VIEIRA, 2007). Tais deformações impactam fortemente o psicológico dos pacientes, tendo um reflexo disso na saúde mental dos mesmos, uma vez que níveis de desfiguramento extremo na aparência podem ser alcançados.

O Biosilicato em virtude de suas propriedades, é um candidato viável para desempenhar a função de preenchimento da cavidade orbitária. Brandão et al. (2012) em seu trabalho verificaram a viabilidade de implantes orbitais de Bioglass 45S5 e Biosilicato (FI e FII) em 51 coelhos albinos Norfolk que foram submetidos à evisceração do olho direito seguida de implantação de cones na cavidade escleral. Foi realizado o monitoramento diário, analisando as reações pós-operatórias, o comportamento dos animais e as condições do alvéolo. Foi verificado que a introdução dos implantes não afetou os coelhos, que se mantiveram saudáveis. A extrusão do implante também não ocorreu em nenhum dos materiais em estudo. Por fim, resultados superiores foram visualizados para cones de biovidro e biovitrocerâmico FI que exibiram menor reação inflamatória e menor formação da pseudocápsula. A Figura 2.4 evidencia os implantes utilizados nos alvéolos eviscerados de coelhos.

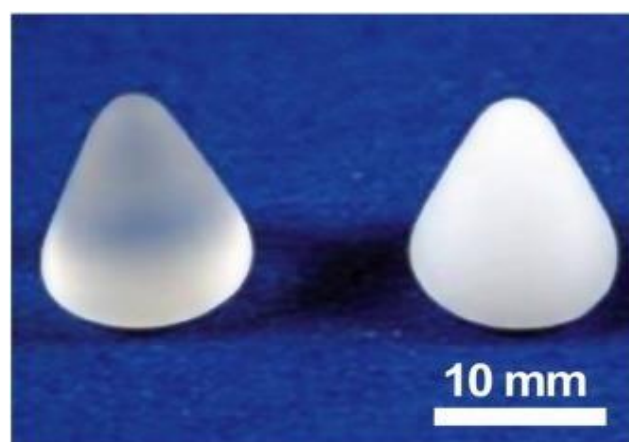


Figura 2.4: Implantes utilizados no trabalho de Brandão. Biovidro, a esquerda e Biosilicato (FI), ao lado direito. Fonte: Adaptado (BRANDAO et al., 2012)

Uma segunda avaliação foi realizada por Brandão et al. (2013) submetendo 45 coelhos albinos à cirurgia de evisceração do olho direito, seguida da inclusão de cones de biovidro e dois tipos de biovitrocerâmicos (chamados de FI e FII) na cavidade escleral. Os grupos que se diferenciavam entre si pelo tipo de biomaterial que foi utilizado, tiveram cinco membros sacrificados aos 7, 90 e 180 dias após a cirurgia. Após sete dias (M1), na interface entre a parte interna da esclera e a externa do material estudado, foi observado tecido necrótico e a formação de tecido regenerativo, já sendo possível verificar a formação de pseudocápsula, composta por acúmulo de fibroblastos e células inflamatórias. Após 90 dias (M2), as células inflamatórias estavam em menor número e a pseudocápsula apresentava-se mais densa. Após 180 dias (M3) não se observava mais edema e a reação inflamatória era escassa. A observação diária da cavidade orbitária evidenciou que não houve hiperemia conjuntival, deiscência ou extrusão dos cones. Sendo demonstrado ainda uma superioridade dos cones de biovidro e biovitrocerâmico FI, os quais apresentaram menor reação inflamatória e menor formação da pseudocápsula que os cones de biovitrocerâmico FII.

Diante desses resultados positivos, a utilização de Biosilicato foi ampliada e passou a ser testada na resolução de casos clínicos, onde Brandão (2016) realizou o preenchimento de cavidades orbitárias de 50 pacientes. Foi realizado um acompanhamento médico após 7, 15, 30 dias e, posteriormente, a cada dois meses, por um período de seis meses. Não foi relatado nenhum caso de extrusão do implante, bem como quaisquer alterações nos órgãos vitais mediante testes laboratoriais, que evidenciaram a ausência de fenômenos de migração, formação de abscessos ou inflamação ao redor dos implantes. Reiterando a factibilidade desse material para o preenchimento de cavidade anoftálmica.

2.3 Materiais e Métodos

Com o intuito de alcançar os objetivos propostos, o trabalho foi dividido em 3 etapas principais. A primeira etapa, descrita neste capítulo, consistiu na obtenção do vidro precursor do Biosilicato e em sua caracterização. A Figura 2.5 exibe um fluxograma resumindo as principais etapas do procedimento experimental.

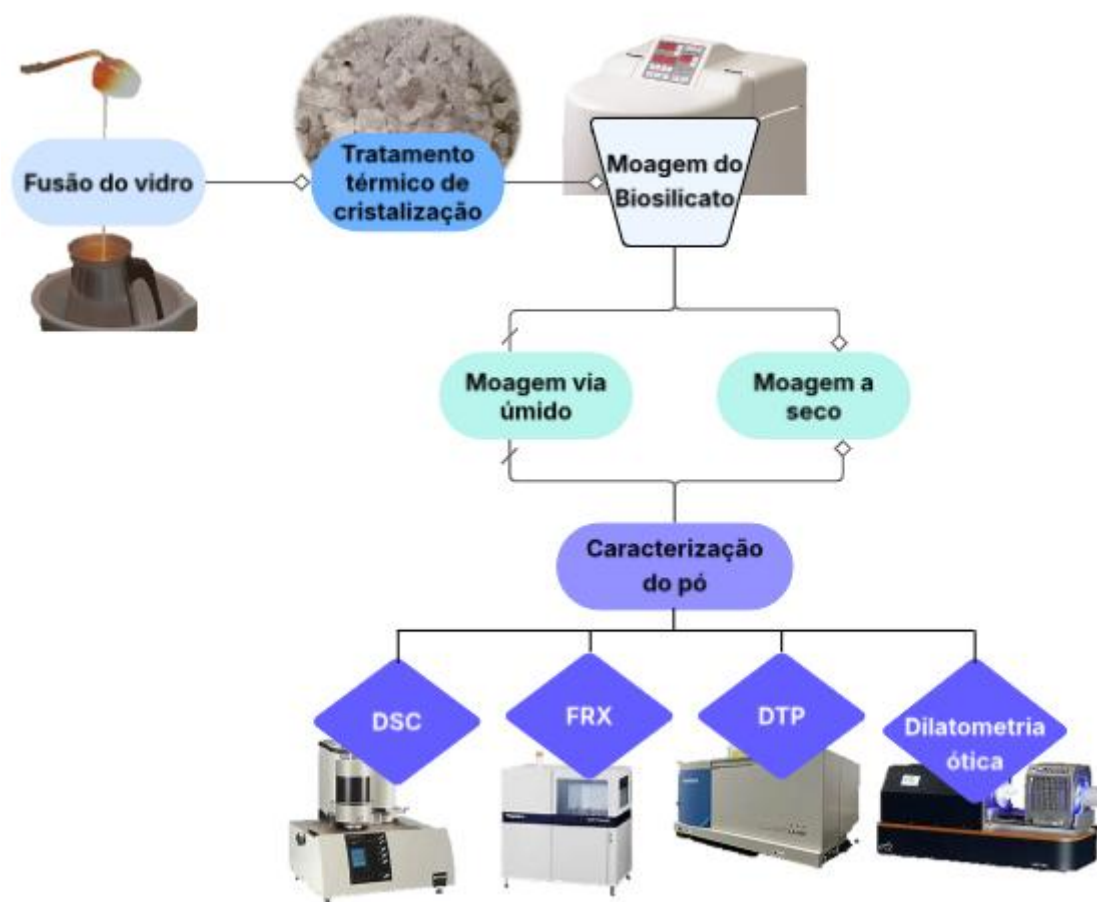


Figura 2.5: Fluxograma da etapa I – Caracterização do vidro precursor

2.3.1 Preparação do Biosilicato

2.3.1.1 Síntese do Biosilicato

Para o preparo do Biosilicato utilizado neste trabalho, todos os reagentes utilizados possuem o grau analítico P.A, sendo eles: Dióxido de silício (SiO_2 – Santa Rosa), Fosfato dissódico (Na_2HPO_4 – Sigma Aldrich, 99%), Carbonato de cálcio (CaCO_3 – Synth, 99,0%) e Carbonato de sódio (NaCO_2 – Synth, 99,5%). Os reagentes foram secos previamente por um período de mais de 12 horas em temperatura de 100°C

para a secagem, sendo posteriormente pesados com o objetivo de obter 200g de vidro e misturados em um girador de jarros por um período de 12 horas, para a homogeneização dos pós. Após isso, a mistura foi fundida em forno elétrico (CM Furnace, Model 1610, localizado no LMBio) em cadinho de platina (Pt) a 1350°C por 90 minutos. O líquido foi vertido em água para obtenção de frita, sendo refundido mais uma vez a fim de assegurar a homogeneidade da composição.

2.3.1.2 Moagem do Biosilicato

Com o intuito de restringir o tamanho de partículas do pó obtido para valores $< 5 \mu\text{m}$, a frita foi submetida a um processo duplo de moagem, sendo o primeiro a seco e o segundo a úmido. Ambos os processos de moagem ocorreram em um moinho planetário da Fritsch modelo pulverisette 6, utilizando-se de um jarro, 75mm de diâmetro e 70 mm de altura, com revestimento interno e meios de moagem de ágata.

Na etapa a seco, a moagem foi realizada a uma velocidade de 500 rpm durante 30 minutos em cada um dos três estágios:

Estágio 1: 3 esferas de ágata de 30mm de diâmetro;

Estágio 2: 10 esferas de ágata de 20mm de diâmetro;

Estágio 3: 81 esferas de ágata de 10mm de diâmetro.

Já no processo via úmido, foram utilizadas 162 esferas de ágata de 10 mm de diâmetro juntamente com o álcool isopropílico (anidro, 99%). A moagem foi realizada a 500 rpm por 330 minutos. Ao fim dos ciclos, a suspensão de Biosilicato foi seca em estufa a 100°C/24h.

Posteriormente, o processo via úmida foi descartado, sendo implementada apenas a moagem a seco. O tempo de processo foi mantido.

2.3.2 Caracterização do Biosilicato

2.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica foi empregada para confirmar os eventos térmicos atrelados a fase vítrea do Biosilicato, permitindo a observação da temperatura de transição vítrea e pico de cristalização. As medidas ocorreram no calorímetro diferencial de varredura DSC 404 (Netzsch), em atmosfera inerte a partir da temperatura ambiente, no pó do BioS.

Foram utilizados cadinhos de platina e taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1250°C. O processamento de dados foi realizado no software Proteus.

2.3.2.2 Fluorescência de raios- X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para conferir a composição química do Biosilicato produzido, sendo realizada ao final de cada etapa de moagem com o objetivo de verificar a possibilidade de contaminação do material por parte da ágata, material polimorfo da sílica, constituinte principal das esferas e do jarro utilizado no processo de moagem. Para a realização da análise, o pó de BioS foi prensado no formato de pastilhas com 14 cm de diâmetro, em prensa hidráulica a uma pressão de 5MPa. As pastilhas produzidas foram inseridas em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X do modelo ZSX Primus II, da Rigaku, tendo o processamento de dados sendo realizado no software ZSX Spectrometer Startup.

2.3.2.3 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)

Para avaliar a DTP do BioS foi realizado a análise de Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP), utilizando o equipamento HORIBA LA-930, após cada processo de moagem. O ensaio foi realizado em triplicatas, sendo identificada posteriormente por I, II e III (referente a cada uma das medidas em triplicata), utilizando o álcool isopropílico anidro de 99% (P.A- A.C.S, Synth) como meio de dispersão.

2.3.2.4 Dilatometria ótica

Com a finalidade de determinar as melhores condições de sinterização, o vidro precursor do BioS foi analisado por dilatometria ótica. Para isso, foram preparados corpos de prova a partir de 40mg de pó de BioS, através de prensagem uniaxial a uma pressão de 20MPa, resultando em pequenos cilindros de 3,5 mm de diâmetro por 3 mm de altura aproximadamente. As medidas ocorreram no equipamento TA instruments, modelo ODP 868, utilizando duas rampas de aquecimento como parâmetros de queima, a primeira de 25°C/min até 400°C, enquanto a segunda será de 10°C/min até 1250°C, sendo realizado em triplicatas.

A partir dos resultados dilatométricos preliminares, novas medidas isotérmicas foram realizadas ao longo de 8h em diferentes patamares.

2.4 Resultados e discussão

2.4.1 Caracterização do BioS obtido (DSC e FRX)

Os eventos térmicos atrelados a fase vítrea do Biosilicato foram obtidos por calorimetria diferencial exploratória (DSC). Esses eventos foram registrados pelo programa Proteus Thermal Analysis, sendo exibido no gráfico a seguir (Figura 2.6).

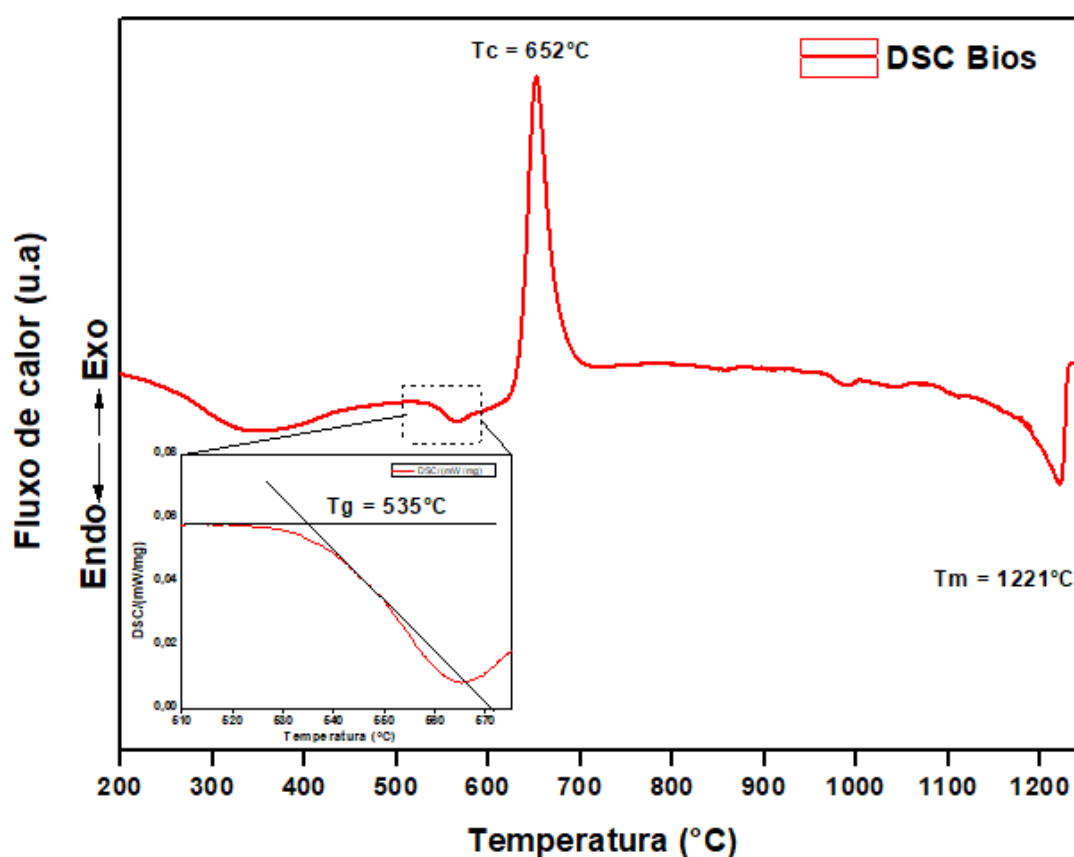


Figura 2.6: Temperaturas características do BioS vítreo obtidas por DSC

De acordo com os resultados da Figura 2.4.1, a temperatura de transição vítrea (T_g) registrada foi de 535°C , enquanto a temperatura de fusão (T_m) foi de 1221°C . O pico de cristalização (T_c) situa-se em aproximadamente em 652°C . Esses valores estão alinhados com dados da literatura, encontrando-se dentro dos intervalos exibidos por Peitl (PEITL et al., 2012), que registrou um valor de T_g igual a 520°C para a composição 1,5N1,5C3S+4P, referente ao Biosilicato.

No que tange a composição química, os resultados obtidos no ensaio de fluorescência de raios-X são apresentados na Tabela 2.4 a seguir, juntamente com a composição nominal do Biosilicato registrada na patente WO 2004/074199 (ZANOTTO et al., 2007).

Tabela 2.4 – Comparação dos teores em %p do Bios obtido

Componente	Análise composicional (completo)	Análise composicional (elementar)	Composição nominal
SiO ₂	48.0	48.1	48.5
Na ₂ O	22.7	22.7	23.75
CaO	25.2	25.3	23.75
P ₂ O ₅	3.87	3.88	4.00
Al ₂ O ₃	0.182	-	-
SrO	0.0867	-	-

Pelos resultados fornecidos pelo FRX, percebe-se que a composição do Biosilicato de fato foi alcançada, estando em conformidade com a composição original, descrita na patente. Todavia, leves desvios foram observados, teores de SiO₂, Na₂O e P₂O₅ exibiram valores abaixo da composição nominal, enquanto o percentual de CaO foi levemente superior ao da composição original.

Traços discretos de outros elementos como: alumina (Al₂O₃) e o óxido de estrôncio (SrO) foram percebidos, embora o nível esteja consideravelmente baixo. A presença destes contaminantes, mesmo que não especificada como impurezas nas etiquetas de identificação, deve ter origem nos pós utilizados como matérias-primas. Estudos anteriores já constataram a presença de um teor de SrO de 0,151%p no CaCO₃ utilizado na produção do BioS (SILVA, 2023).

Possivelmente, outra fonte de contaminação esteja relacionada ao processo de moagem. Contudo, percebe-se que não foi detectada uma alteração substancial no percentual de SiO₂ do vidro produzido, uma vez que o teor observado (48,1%p) esteja similar ao percentual da composição original (48,5%p). Isto permite concluir que o meio de moagem de ágata, constituído basicamente de sílica, não afetou significativamente a composição do vidro durante a moagem.

2.4.2 Distribuição de tamanho de partículas (DTP)

A distribuição de tamanho de partículas após 5h de processo de moagem via úmida são exibidas na Figura 2.7 a seguir.

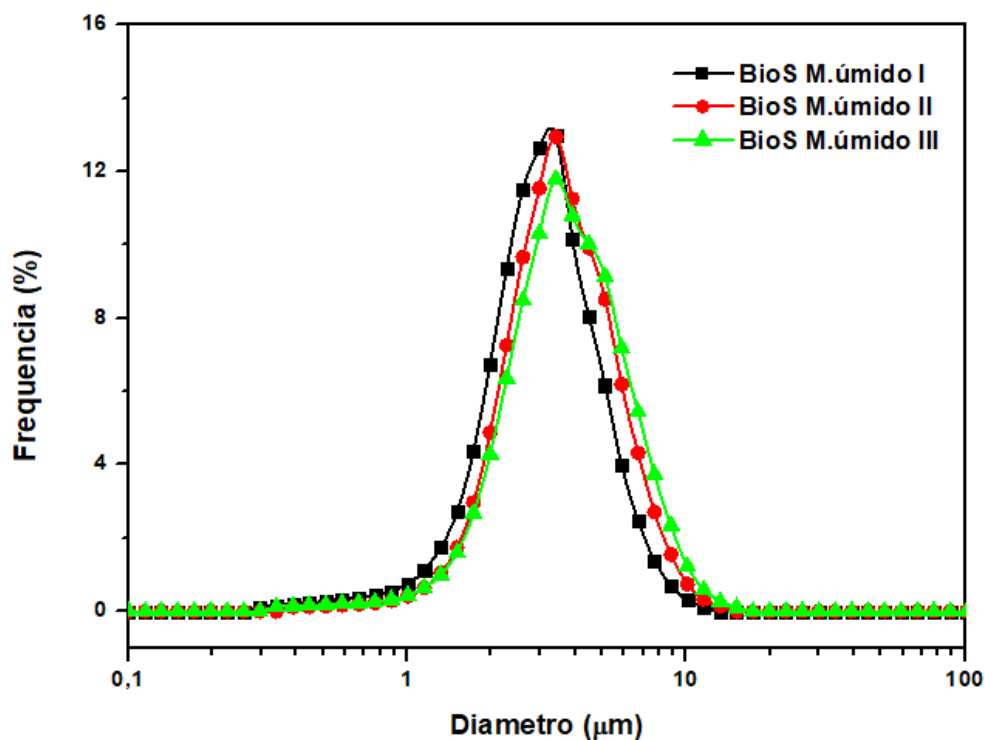


Figura 2.7: Distribuição do tamanho de partículas do processo de moagem em duas etapas

Verifica-se que o tamanho de partículas $< 5\mu\text{m}$ foi alcançado, exibindo uma configuração monomodal, bem estreita e centralizado, o que sugere grande reprodutibilidade nas medições. Sendo mensurado como tamanho médio das partículas de $3,2\mu\text{m}$, enquanto o maior tamanho de partículas registrado foi de $3,4\mu\text{m}$.

O controle no tamanho das partículas se torna fundamental, uma vez que viscosidade, nível de cura, e conseqüentemente a capacidade de impressão se torna efeito do tamanho das partículas inseridas na suspensão. De modo geral, pode-se pensar que diminuir ao máximo esse tamanho seria o ideal. Foi visto na literatura (RYU et al., 2022; LIU et al., 2022; LIN et al., 2024), que partículas excessivamente finas potencializam a viscosidade de suspensões cerâmicas, pois como são fortemente regidas por interações de Van der Waals tendem a se aglomerar, além de atenuar a profundidade de cura da resina, uma vez que experimentam uma maior quantidade de espalhamento, em decorrência da sua área de superfície superior e maior número de interfaces.

Partículas de tamanho relativamente próximo ao da radiação UV normalmente utilizada (405nm) podem exibir grau de espalhamento superiores.

À medida que o tamanho aumenta o fenômeno de absorção da radiação se torna mais evidente, no entanto, a faixa de tamanho de partículas $< 5\mu\text{m}$, forneceu bons resultados na impressão de diversas cerâmicas por DLP, tais como: alumina (RYU et al., 2022), nitreto de alumínio (LIN et al., 2024) e titanato de bário (LIU et al., 2022). Dessa forma, os tamanhos de partículas encontrados são tidos como satisfatórios para o processo de impressão DLP do Biosilicato.

2.4.3 Dilatometria ótica

De posse de partículas com tamanho médio adequado, o BioS foi submetido ao ensaio de dilatometria ótica, com intuito de verificar o seu comportamento durante a sinterização. A Figura 2.8 exibe a evolução do BioS durante o teste de dilatometria.

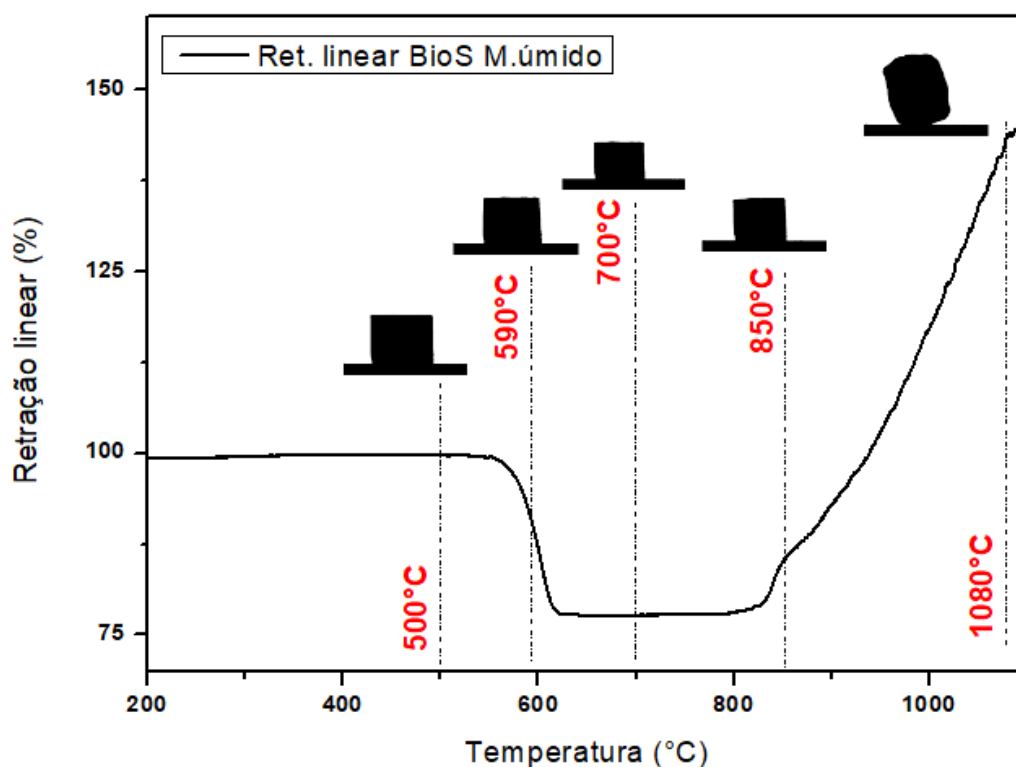


Figura 2.8: Perfil progressivo do Bios durante a dilatometria ótica

Através dos resultados de dilatometria, verifica-se a ocorrência de apenas um evento de retração, uma vez que o material trabalhado se encontra no estado vítreo

ainda, tendo início logo após a temperatura de 530°C, atingindo o máximo por volta de 640-650°C, onde a retração máxima foi de 77,5%. Não foi possível detectar uma retração maior devido à cristalização do material. A temperatura de início ou *onset* da sinterização situa-se próximo à temperatura de transição vítrea. A retração termina com a cristalização das partículas por volta de 620°C, que corresponde ao início do pico de cristalização observado no DSC.

Todavia, um fenômeno de inchamento ou *foaming* foi percebido após os 800°C. A partir dessa temperatura, a amostra expande gradativamente com o aumento da temperatura, atingindo um valor máximo de aproximadamente 150% do volume inicial em 1100°C. Nesse momento, observa-se que a amostra já não mantém nenhuma similaridade com o perfil inicial, o que seria um grande problema no processo de queima de peças de Biosilicato impressas por DLP, uma vez que a geometria da peça seria comprometida.

O processo de *foaming*, quando desejado, consiste na incorporação de gases em pastas ou suspensões cerâmicas, com o intuito de obter uma microestrutura dotada de poros interconectados por todo o material. A espuma cerâmica decorrente deste processo encontra aplicações interessantes como: filtros cerâmicos, isoladores térmicos ou biocerâmicas. No entanto, no processamento de vitrocerâmicas, sua ocorrência muitas vezes ocorre de maneira indesejada e está vinculada à liberação de gases que antes estavam dissolvidos na matriz vítrea durante o processo de cristalização, fenômeno conhecido como *degasing*.

Outro motivo que pode levar ao *foaming* seria o encapsulamento de substâncias voláteis, que expandem em alta temperatura. Os vidros sinterizam por um mecanismo de escoamento viscoso em temperaturas relativamente baixas (< 700°C). Com a continuidade do tratamento térmico em temperaturas mais altas, substâncias como o carbono podem volatilizar na forma de CO e/ou CO₂, provocando a expansão exagerada do compacto (BLAEß e MÜLLER, 2022).

Em virtude disso, intuitivamente, levantou-se a hipótese de que a presença de algum contaminante orgânico no vidro precursor, por ex. o álcool isopropílico empregado na moagem via úmida, poderia ser o causador do *foaming* observado. Assim, o vidro em pó foi submetido separadamente a dois processos: (I) calcinação a 400°C/48h e (II) tratamento térmico de cristalização (530°C/2h, após isso aquecido

novamente até 700°C, a uma taxa lenta de 2°C/min). Após isso, uma amostra de cada grupo foi submetida a um novo ensaio de dilatometria. Os resultados são apresentados na Figura 2.9.

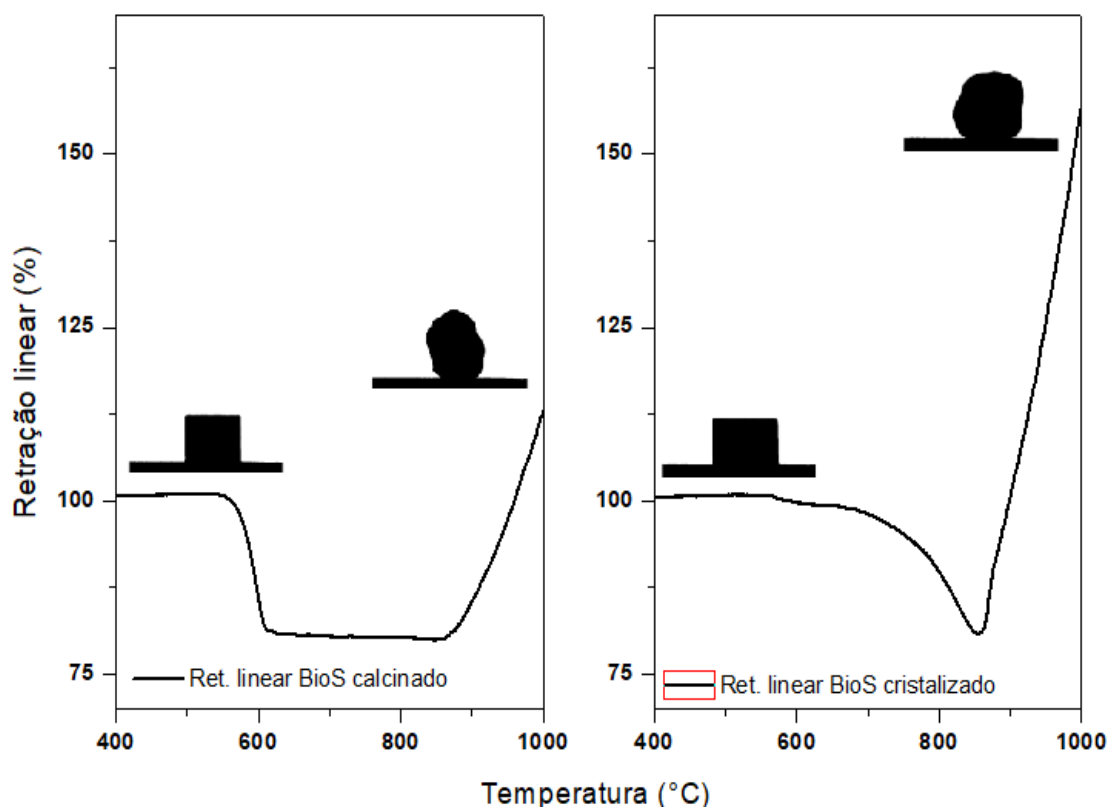


Figura 2.9: Curva dilatométrica do BioS após calcinação (a esquerda) e cristalização (a direita).

As curvas apresentaram características diferentes, uma vez que na curva da amostra calcinada foi perceptível um evento de retração bem definido, onde a sinterização ocorre por escoamento viscoso. Após a saturação da retração ($\sim 600^\circ\text{C}$), o *foaming* ocorre apenas por volta de 900°C . Já no caso do pó cristalizado, a retração inicia-se em 600°C , estendendo-se até $\sim 870^\circ\text{C}$; neste caso, o *foaming* ocorreu imediatamente após o final do primeiro evento de retração. Todavia, percebe-se que nenhum dos tratamentos foi interessante, pois o comportamento de expansão e consequente perda da forma foi mantido. Vale ressaltar que o *foaming* se mostrou mais intenso após a cristalização. Este resultado ocorreu após a necessidade de uma posterior etapa de moagem, uma vez que o pó cristalizado a 700°C havia sinterizado ligeiramente

e o tamanho médio de partículas aumentado para cerca de 18 μm . Provocando a intensificação do *foaming* na amostra como consequência.

A formação do *foaming* indesejado já foi mencionado na literatura (BLAEß e MÜLLER, 2022; MÜLLER et al., 2022; AGEA-BLANCO et al., 2016), descrevendo mecanismos de aprisionamento de espécies espumantes em vidros de silicato de bário, assim como estratégias de mitigação de formação dessa espuma nesta mesma composição. Em se tratando de vidros bioativos, Blaeb (BLAEß e MÜLLER, 2022) estudou dois diferentes vidros bioativos (F3 e F3-93) no que tange suas tendências de cristalização e ocorrência do fenômeno de *foaming*.

Basicamente, o próprio processo prolongado de moagem é o grande potencializador do processo de formação de inchamento, uma vez que à medida que superfícies de vidros são continuamente fraturadas, estas acabam realizando a captura CO_2 atmosférico e levando a consolidação de espécies carbonáceas estáveis, como carboxilatos, oxalatos ou carbonatos (MÜLLER et al., 2022; AGEA-BLANCO et al., 2016). Estudos de desgaseificação VHE com detecção de gás evoluído por espectrômetro de massas mostraram que a formação de espuma é principalmente impulsionada por C, CO e CO_2 (MÜLLER et al., 2022; AGEA-BLANCO et al., 2016).

Acredita-se que a utilização de um solvente durante a realização da moagem pode ter agravado ainda mais o processo de *foaming*, pois mesmo que este líquido atenuasse a interação das partículas cerâmicas com o ar, à medida que a moagem foi se tornando mais prolongando, mais rachaduras e microporosidade foram geradas na superfície do vidro, sendo preenchidas por álcool. Essa fase líquida acabou não sendo removida adequadamente após processos de secagem, refletindo apenas durante a sinterização sob temperaturas mais elevadas. A presença desse carbono residual tem como o indicativo a mudança de cor, conforme mencionado no trabalho de Blaeb (BLAEß e MÜLLER, 2022). Dado que o pó de Biosilicato antes branco se tornou gradativamente mais cinza conforme mais prolongado se tornava o processo de moagem, maior presença de carbono no biovidro foi denotada. Tal fato foi confirmado, ao se realizar um FRX no pó de BioS cristalizado e remoído, obtendo um percentual residual de carbono proveniente do álcool da moagem.

Diante disso, o vidro precursor do Biosilicato foi preparado novamente. Para alcançar o tamanho de partícula ideal para a impressão DLP foi adotado o processo de moagem a seco, com o intuito de minimizar o efeito de *foaming*.

2.4.4 Caracterização do novo BioS obtido (DSC e FRX)

Os eventos térmicos e a composição química do novo BioS produzido são apresentados a seguir, respectivamente na Figura 2.10 e Tabela 2.5.

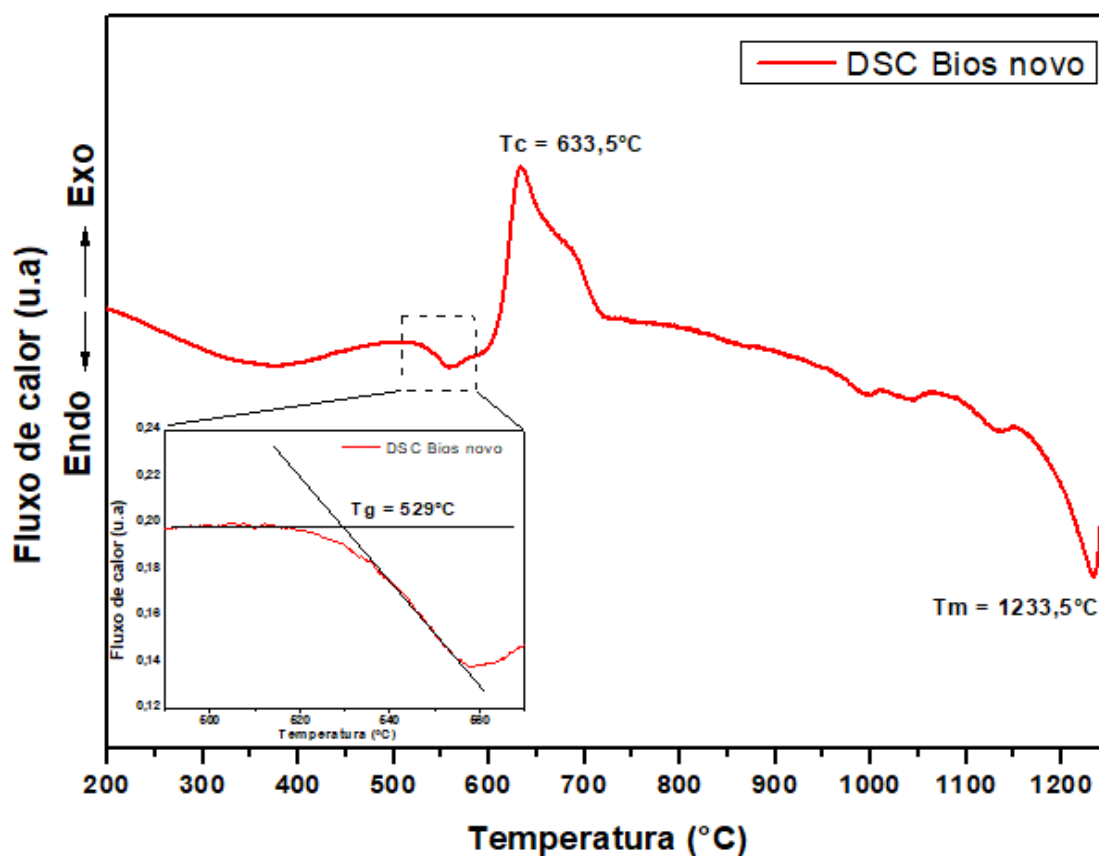


Figura 2.10: Temperaturas características do novo BioS obtidas por DSC

Os resultados do DSC do Bios novo evidenciaram que a composição do Biosilicato está próxima da desejada, uma vez que a temperatura de transição vítrea (T_g) registrada foi de 529°C , enquanto a temperatura de fusão (T_m) foi de 1234°C , enquanto a temperatura de cristalização (T_c) de 634°C . Tratam-se de valores dentro do esperado, em concordância com dados da literatura para este vidro (PEITL et al., 2012).

Tabela 2.5 – Comparação dos teores em %p do novo Bios obtido

Componente	Análise composicional (completo)	Análise composicional (elementar)	Composição nominal
SiO ₂	46.0	46.5	48.5
Na ₂ O	24.1	24.0	23.75
CaO	25.7	25.6	23.75
P ₂ O ₅	3.97	3.91	4.00
MgO	0.124	-	-
SrO	0.0946	-	-

A tendência de leves desvios foi novamente observada. Os teores de SiO₂ e P₂O₅ continuaram a se mostrar abaixo da composição nominal, assim como o percentual de CaO se manteve superior ao da composição original. Diferentemente do resultado anterior, a presença de Na₂O se mostrou discretamente acima do nominal nesse caso. Uma variação mais expressiva foi vista no percentual de SiO₂.

Com relação a impurezas encontradas, traços discretos de óxido de estrôncio (SrO) foram novamente encontrados, o que já era esperado em virtude do uso do CaCO₃ como matéria-prima na produção do BioS. Um novo elemento foi detectado justamente com o óxido de estrôncio. O óxido de magnésio (MgO) no entanto se trata uma contaminação que tem seus precipitados identificada como impureza do CaCO₃.

2.4.5 – Distribuição do tamanho de partículas (DTP) do vidro novo

A distribuição de tamanho de partículas a cada hora de moagem, após 5h de processo de moagem apenas a seco é exibida na Figura 2.11 a seguir.

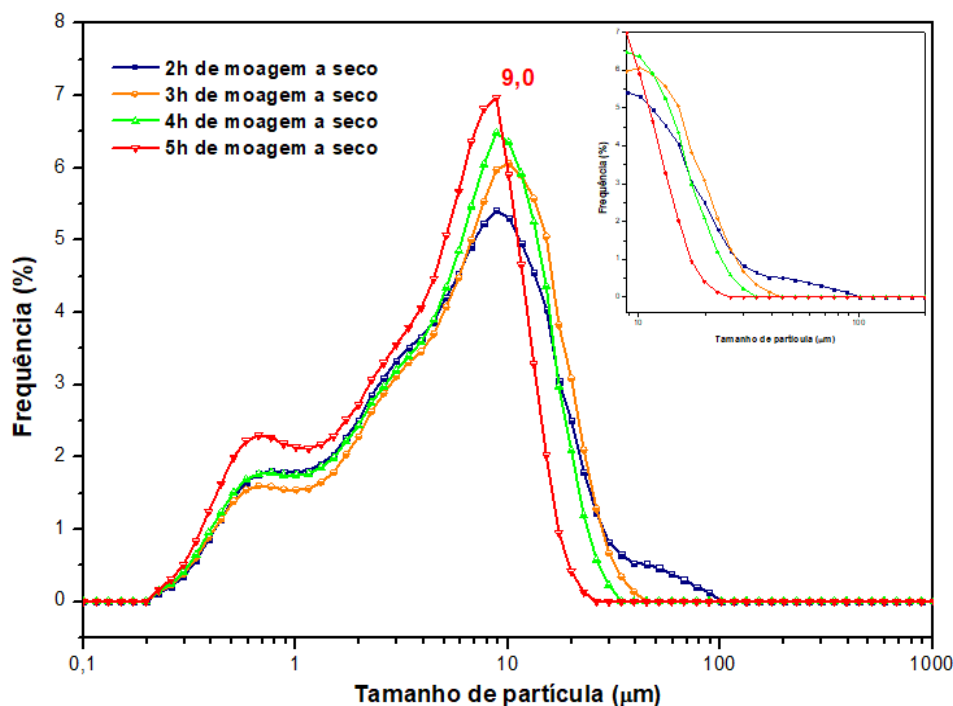


Figura 2.11: Distribuição do tamanho de partículas do processo de moagem apenas a seco

Diferentemente do resultado verificado na moagem com álcool isopropílico, uma configuração parcialmente bimodal foi obtida, sendo possível acompanhar o tamanho de partículas reduzindo com o passar das horas de moagem, através do deslocamento da curva para a esquerda, assim como o desaparecimento da porção grosseira de partículas, destacada na região do zoom na curva azul. Para o estágio de 5h de processo de moagem, o tamanho médio de partículas foi de 5,3 μm , embora o valor referente ao pico (9 μm) tenha apresentado uma frequência levemente superior. Essa configuração da distribuição de tamanho de partículas está de acordo com relatos anteriores, que também utilizaram essa composição vítrea, sendo realizado o processamento através da moagem por bolas (DAGUANO et al., 2022).

Vale ressaltar que uma pequena porção de partículas se encontravam abaixo de $<1 \mu\text{m}$, estando nesse caso já na faixa de nanômetros (500-1000nm). A mistura de pó com tamanho de partícula distinto na preparação de suspensão cerâmicas, foi relatada no estudo de Xu et al. (2024), na obtenção de peças de sílica por impressão DLP. Frente aos tamanhos únicos (100-200nm e 800nm), a mistura com razão 1:4 possibilitou menor viscosidade, sendo esta de apenas 1245 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ quando a carga sólida foi de 75% em

peso. Os autores atribuem este fenômeno a um melhor preenchimento dos pós de sílica derivado dessa variação de tamanho, onde as partículas menores podem atuar como auxiliares de fluxo, resultando num efeito sinérgico de diminuição da viscosidade à medida que se possibilita o aumento da carga sólida máxima que a suspensão pode acomodar.

Em contrapartida, mediante o estudo de Verza (2025), pode-se perceber que distribuições bimodais podem não ser tão benéfica para a profundidade de cura da suspensão cerâmica. Ao imprimir peças de alumina por DLP, utilizando um teor de 33% volume de sólido, a cura na suspensão de distribuição bimodal foi de aproximadamente 0,044mm, enquanto a distribuição monomodal foi de 0,063mm. Sendo tal fato justificado pela presença das novas heterogeneidades em suspensão, que irão reduzir os caminhos livres para a passagem da luz UV, limitando consequentemente o alcance máximo de profundidade de cura.

2.4.6 – Dilatometria ótica do BioS novo

O resultado obtido para o ensaio de dilatometria ótica do novo Biosilicato é apresentado na Figura 2.12.

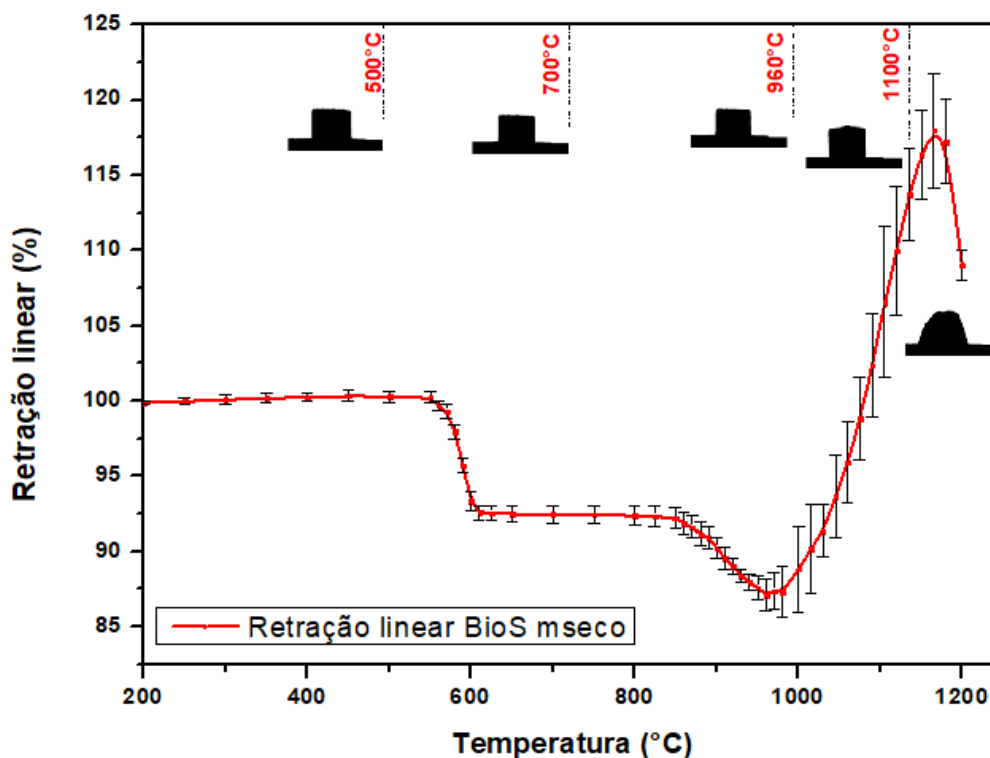


Figura 2.12: Perfil progressivo do novo Bios durante a dilatometria ótica

Diferentemente dos resultados encontrados para o Bios moído em duas etapas, com relação ao pó de Biosilicato moído apenas a seco, percebe-se um processo de retração ocorrendo em dois momentos distintos, o primeiro mais acelerado e intenso, já o segundo a uma taxa menor, porém mais prolongado. Essa curva de sinterização se assemelha ao estudo de sinterização realizado por Daguano (DAGUANO et al., 2022), que objetivavam a obtenção de scaffolds de Biosilicato com boa resolução de impressão por impressão 3D por extrusão de material. E, além disso, nota-se que o comportamento de foaming ocorreu.

O primeiro evento de retração, tem início por volta de 550°C e decorre da sinterização via escoamento viscoso das partículas vítreas, processo que é interrompido a 600°C com a cristalização. O segundo evento de retração está atrelado a sinterização no estado sólido das partículas cristalizadas, que tem início por volta de 850°C. A contração associada à primeira etapa é de cerca de 8%. Enquanto durante a segunda etapa de densificação, a retração atingida é de ~ 5%. Esse comportamento de sinterização em duas etapas também foi visto na densificação do vidro 45S5 no estudo de Bretcanu (BRET CANU et al., 2009), que estudou a sinterização desse biovidro usando diferentes análises térmicas. Mesmo observando a conservação da forma amostral, Bretcanu realizou o estudo de sinterização isotérmica para confirmar possíveis efeitos de retração anisotrópica ou contração adicional. Essas mudanças podem ser conferidas pela condição das peças após ensaio, conforme Figura 2.13, onde a amostra moída a seco mantém a sua configuração, diferentemente da moída a úmido que perde o formato moldado, além de apresentar uma coloração mais acinzentada ao fim do tratamento térmico. Vale ressaltar que a amostra a verde é apenas ilustrativa, tendo em vista uma diminuição no tamanho dos corpos a verde utilizados no processo de queima.



Figura 2.13: Comparação entre as amostras queimadas no ensaio de dilatometria após diferentes rotas de moagem.

Com o intuito de otimizar o processo de sinterização e analisar esses possíveis efeitos, o estudo de sinterização isotérmica foi realizado nas temperaturas destacadas na Figura 2.14.

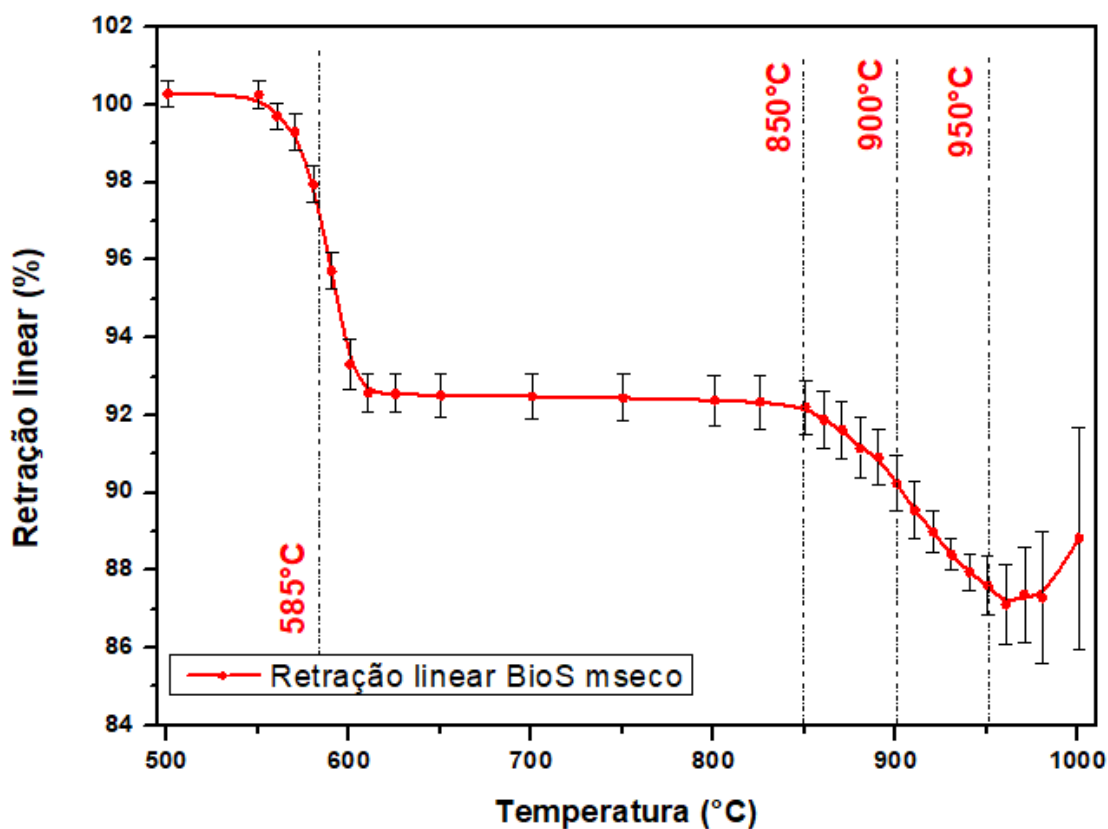


Figura 2.14: Comportamento de retração linear do BioS novo na faixa de 500 -1000°C

Os resultados obtidos para o estudo de sinterização isotérmica são apresentados na Figura 2.15.

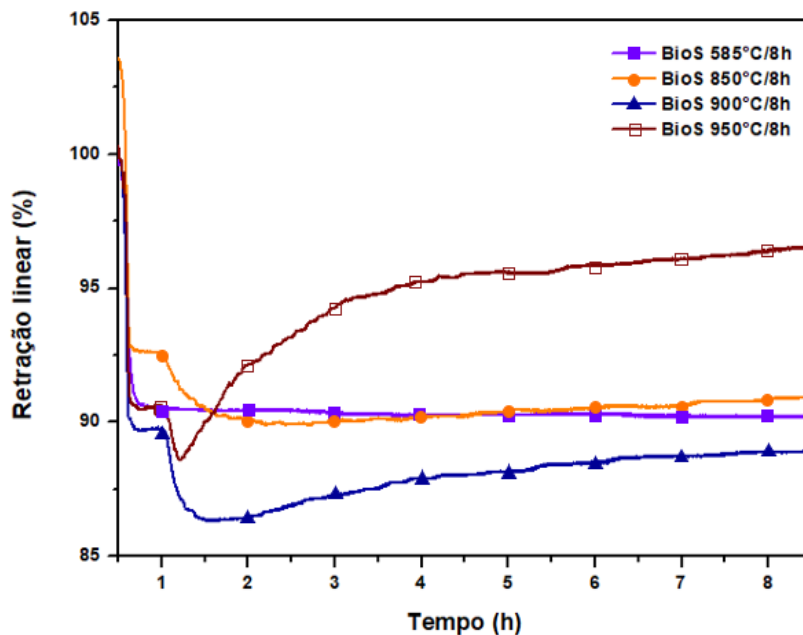


Figura 2.15: Estudo de sinterização isotérmica do BioS sob diferentes temperaturas

Diante dos resultados alguns pontos cabem ser frisados. Um comportamento de expansão ao longo do tempo foi percebido para a maior temperatura trabalhada (950°C), possivelmente por estar no limiar entre o comportamento de retração máxima e o início do fenômeno de foaming das amostras, registrando uma expansão de aproximadamente 8%. Já nas amostras a 850°C e 585°C, percebe-se o comportamento mais uniforme, principalmente na de 585°C que se mostra praticamente linear ao longo do tempo, todavia essa tendência se deve exclusivamente à sinterização por escoamento viscoso, já que a taxa de cristalização nesta temperatura é bem lenta.

A condição de sinterização isotérmica a 900°C exibe um potencial como temperatura ideal de sinterização, uma vez ocorre no meio do segundo platô de sinterização. Além disso, percebe-se que nessa temperatura o nível de retração foi o maior registrado, o que logo confere maior nível de densificação a amostra, notando ainda que a variação de expansão percebida ao longo do tempo foi mínima, sendo esta de apenas 2% aproximadamente. A adoção da temperatura mediana dentro do segundo platô de sinterização também ocorre no estudo de Bretcanu (BRET CANU et al., 2009), que tomou a temperatura de 1050°C como temperatura ideal de sinterização para o vidro 45S5.

2.5 Conclusões

Este capítulo abordou a obtenção do Biosilicato (BioS) que será empregado na fabricação de implantes intraorbitais através do processo DLP. O material produzido foi conduzido por análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e fluorescência de raios-X (FRX) para confirmar os eventos e composição característica do BioS, e, posteriormente, este foi submetido ao processo de moagem para a adequação do tamanho de partículas coerente para a fotopolimerização em cuba, além de examinar o comportamento de sinterização do Bios por ensaios de dilatométrica ótica. Diante dos resultados obtidos, conclui-se que:

- A composição do Biosilicato (48,5 SiO₂ - 23,75 Na₂O – 23,75 CaO – 4 P₂O₅%, em peso) foi obtida coerentemente, evidenciando eventos e composições condizentes com a literatura para esta vitrocerâmica bioativa.
- O processo de moagem apresentou-se como grande causador do fenômeno de *foaming* nas amostras, em decorrência da adsorção de CO₂ nas partículas recém cominuídas. A utilização do álcool isopropílico na moagem foi prejudicial, uma vez que a presença desse solvente promoveu a geração de CO₂ residual, que acentuava o inchamento das amostras.
- A rota de moagem apenas a seco foi o suficiente para a redução de tamanho de partículas, na ordem de grandeza desejada para o processo de impressão DLP.
- A dilatométrica ótica das amostras moído em apenas uma etapa evidenciou o fenômeno de expansão nas amostras. Contudo, este ocorreu de modo suave o suficiente para não comprometer a estrutura analisada.
- A temperatura de 900°C mostrou-se como temperatura ideal de sinterização para do BioS, uma vez que permitiu a sinterização das partículas em dois estágios, sendo o primeiro por escoamento viscosos e o segundo no estado sólido em temperaturas mais altas.

CAPÍTULO 3 – ESTABILIZAÇÃO E VISCOSIDADE DE SUSPENSÕES CONTENDO BIOSILICATO

3.1 Introdução

O desenvolvimento de suspensão cerâmica bem estabilizada é o passo fundamental em diversos processamentos cerâmicos, como na criação de louças sanitárias e capacitores, por *slip casting* e *tape casting*, respectivamente. Assim como para a impressão 3D DLP, a elaboração de uma suspensão carregada com o maior percentual cerâmico possível, cumprindo requisitos de uniformidade e dispersão de partículas é etapa crucial.

Um alto teor de sólidos é essencial para garantir elevada densificação das peças, assegurando integridade estrutural e melhores propriedades mecânicas. Corpos verdes com maior carga sólida evitam problemas como delaminação, rachaduras ou encolhimento excessivo após o processo de *debinding* e sinterização, sendo comum utilizar cargas cerâmicas acima de 40% em volume para mitigar esses defeitos (CAMARGO et al., 2021a). Teores ainda maiores são aspirados, pois reduzem a quantidade de material orgânico, favorecendo a formação de peças mais densas, homogêneas e com menor incidência de falhas (ZAKERI, VIPPOLA, LEVÄNEN, 2020).

Entretanto, esse aumento compromete a fluidez da suspensão, fator crítico na produção de peças tridimensionais em escala micrométrica com alta precisão por microestereolitografia, onde baixa viscosidade é necessária para o adequado espalhamento e autonivelamento da resina entre camadas. A formulação dessa suspensão cerâmica se torna bastante complexa, sendo a dificuldade do processo residindo no caráter destoante entre tais necessidades. Viscosidades inferiores a 3.000 mPa·s são tidas como ideais (SOKOLA et al., 2023; WOZNIAK et al., 2011, CAMARGO et al., 2021a).

O comportamento reológico das suspensões é fortemente afetado pela presença de sólidos. Quando essa presença não é tão marcante, suspensões mais diluídas são obtidas, podendo ser caracterizada pela preservação do caráter newtoniano. À medida que este teor se torna maior, suspensões moderadamente concentradas são produzidas, identificadas por um comportamento pseudoplástico com platôs newtonianos em baixas

e altas taxas de cisalhamento. Essa tendência é buscada para as suspensões cerâmicas a serem impressas por DLP, uma vez que promove um fluxo adequado além de evitar sedimentação (CAMARGO et al., 2021a). O comportamento dilatante, típico de sistemas altamente concentrados, é indesejável quando se trata do processo DLP, por exibir como resultado desse comportamento a formação de agregados transitórios de "aglomerados" que suportam tensões, organizados no fluxo do eixo compressivo (WOZNIAK et al., 2011), provocando um aumento considerável na viscosidade.

Por fim, um ponto decisivo ainda atrelado a reologia das suspensões cerâmicas, gira em torno da necessidade da estabilidade que estas devem possuir. Uma vez que longos períodos de tempos é compulsório para a impressão de uma peça por completo, logo a conservação do caráter homogêneo e estável sem alteração do início ao fim do processo é fundamental. Gradientes de concentração podem provocar níveis de sedimentação, e tal fenômeno acaba refletindo em delaminação entre camadas, ou ainda colapsos da amostra após a sinterização (CAMARGO et al., 2021a). Diante disso, este capítulo aborda a elaboração de suspensão não-aquosas estáveis de Biosilicato, analisando o comportamento reológico das suspensões, visando adequá-las diante dos requisitos para a realização da impressão DLP.

3.2 Revisão Bibliográfica

3.2.1 Estabilização de suspensão cerâmica

Quando dispersas em um meio líquido, as partículas cerâmicas finamente divididas acabam gerando uma suspensão coloidal, uma vez que as partículas cerâmicas são muito maiores que as partículas do solvente. Essas dispersões não apresentam um caráter termodinamicamente estável, sendo um comportamento natural observado nesse tipo de suspensão, a forte tendência à aglomeração. Fomentada pela busca de um estado de menor energia superficial, alcançada quando partículas individuais se aproximam e formam agregados maiores (ALVES, 2019). Tal fenômeno é contrabalanceado pelo movimento browniano aleatório que tende a dispersar as partículas, opondo-se à agregação (PEKERS et al., 2008). Contudo, mesmo que essa movimentação bombardeiem em todas direções, atingindo outras partículas, o alcance dessa movimentação é curta, atingindo apenas a escala coloidal, cobrindo uma faixa de tamanho de alguns nanômetros até alguns micrômetros. Vale ressaltar que, além das

interações partícula-partícula, forças hidrodinâmicas exercidas pelo fluido sobre as partículas tem sua relevância, agindo a favor da agregação e neutralizando o efeito das forças brownianas (PEKERS et al., 2008). De modo geral, se destaca como possíveis interações de partículas coloidais: as de teor atrativos ou repulsivo, além das forças de solvatação, decorrentes da interação partícula-solvente.

A força atrativa de van der Waals é ubíqua em qualquer pó cerâmico, tendo sua ocorrência realizada sob algumas modalidades de interações intermoleculares. A primeira são interações de Keesom que surgem da interação dipolo-dipolo elétrica permanente entre duas moléculas polares, a segunda interação é a de Debye resultando da interação dipolo-dipolo induzida permanente entre moléculas polares e apolares. Ambas são baseadas em mecanismos eletrostáticos. Por fim, a terceira interação denominada forças de dispersão de London, envolve dipolos flutuantes mecanicamente quânticos induzidos e forças de polarização eletrônica (OSHIMA e TAKEDA, 2024; ADAIR, SUVACI e SINDEL, 2001). A ocorrência considerável de tais interações coesivas são responsáveis por trazer instabilidade e fortes tendências de agregação, sendo possível mensurar a intensidade desse poder atrativo por intermédio da constante de Hamaker.

Para que, de fato, a condição estável dessa suspensão seja alcançada, é preciso que as forças repulsivas sejam superiores às forças atrativas. Possibilitando que mais lenta seja a taxa de coagulação, e conseqüentemente a agregação irreversível de partículas coloidais, resultando assim numa suspensão coloidal mais estável (OSHIMA, 2024). As forças repulsivas podem ser originadas a partir de três mecanismos diferentes:

- I. Abordagem eletrostática, através de cargas elétricas oriundas da interação partícula-solvente;
- II. Abordagem estérica, por meio da adsorção superficial de polímeros ocasionando o impedimento físico;
- III. Abordagem eletroestérica, em virtude da adsorção de polieletrólitos (moléculas ou partículas com grupos ionizáveis) na superfície.

Cada um destes mecanismos de estabilização será detalhado a seguir, sendo ilustrado na Figura 3.1.

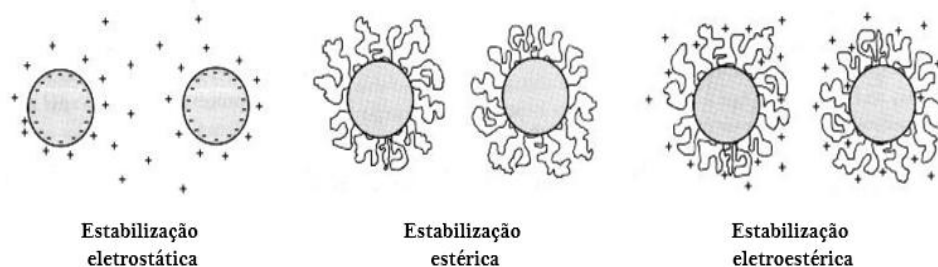


Figura 3.1: Mecanismos de estabilização de suspensões. Fonte: OLIVEIRA et al., 2000.

O mecanismo eletrostático possui como elemento motriz as insaturações presentes na superfície de qualquer partícula sólida, ocasionando o desenvolvimento de cargas superficiais nas partículas quando em meio aquoso, o leva a geração de um grande potencial elétrico (Ψ_0). A partir disso, ocorre a atração de uma grande quantidade de íons de carga contrária presentes no contorno em solução. Logo, uma camada rígida de contra-íons é consolidada na superfície da partícula, formando a chamada camada de Stern. A presença dos contra-íons é limitada e incapaz de neutralizar o potencial elétrico da partícula por completo, o potencial elétrico da superfície passa a ser denominado potencial de Stern, de mesmo sinal, mas como intensidade atenuada. Novos contra-íons e co-íons continuam a ser atraídos e se acumulam, formando uma nuvem eletrônica que circunda a camada de Stern, levando a formação de uma nova camada difusa. Com a distância da partícula ocorre a diminuição da concentração de contra-íons, assim como o aumento na concentração de co-íons, até que a condição de neutralidade seja atingida. A dupla camada elétrica (camada Stern + camada difusa) formada acompanha a partícula durante o seu fluxo em suspensão, atraído pelo potencial elétrico da mesma (OLIVEIRA et al., 2000, SIGMUND, BELL e BERGSTRÖM, 2000). Um esquema dessa formação é ilustrado na Figura 3.2.

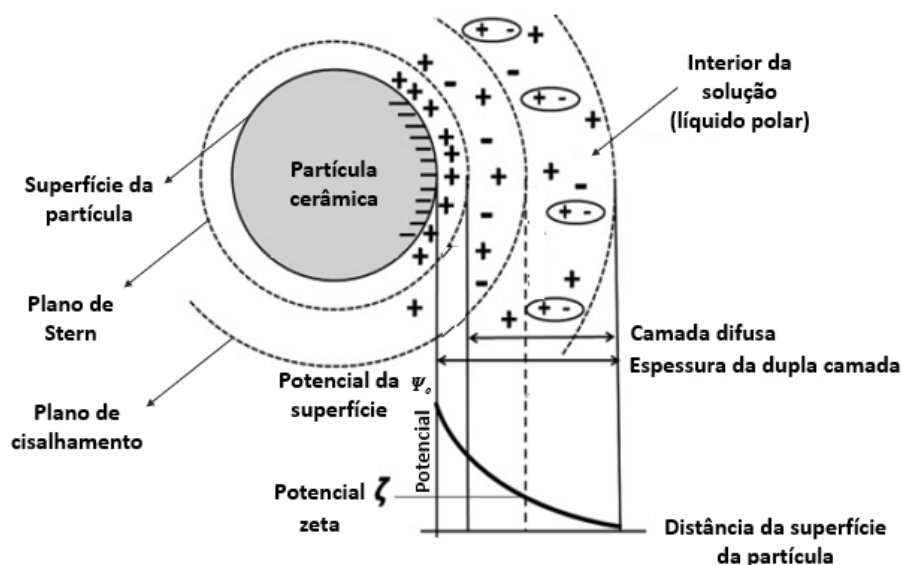


Figura 3.2: Formação da dupla camada na superfície da partícula. Fonte: Adaptado HEIMANN, 2010

Uma vez que o princípio de ocorrência da estabilização eletrostática ocorre através do desenvolvimento de cargas elétricas na superfície da partícula, dessa forma, a ocorrência de certas variáveis podem afetar fortemente o mecanismo de formação da camada difusa. A principal delas é o pH da suspensão cerâmica. Zonas de pH extremos, básicos ou ácidos, são preferenciais devido à presença marcante de íons hidroxila (-OH^-) ou hidroxônio ($\text{-H}_3\text{O}^+$), o que habilita a ocorrência de elevado potencial elétrico na superfície. Regiões com o pH próximo ao ponto isoelétrico, ou seja, onde ocorre a condição de neutralidade elétrica da partícula, precisam ser evitadas, pois resultam na inexistência da região difusa, e conseqüentemente forças repulsivas insignificativas com ausência de estabilidade eletrostática em suspensão. Outras variáveis que podem ser mencionadas: a valência do íon utilizado e sua concentração volumétrica. Um fenômeno de compressão da camada difusa formada, ocasionando uma redução na atuação das forças repulsivas pode ser encontrada em altas concentrações de contra-íons ou em soluções com íons de valência elevada (OLIVEIRA et al., 2000).

O potencial zeta (ζ) é uma importante ferramenta que reflete a eficiência da estabilização eletrostática, a partir da medida do potencial elétrico de uma partícula em um local afastado da superfície da partícula, mais precisamente no plano de deslizamento ou cisalhamento, região de fronteira entre a camada de Stern e a camada difusa. Essa propriedade leva em conta não apenas as partículas, mas também seu

ambiente, por exemplo, pH, força iônica e até mesmo o tipo de íons na suspensão. Valores de elevadas magnitudes (carregado positivamente ou negativamente) são o ideal, pois reiteram a ocorrência de forças repulsivas atuantes, sugerindo uma suspensão estável. Por se tratar do ponto isoelétrico da suspensão, o valor nulo é a condição mais evitada (XU, 2008).

A condição de estabilidade pode ser atingida sem a necessidade de geração de potencial elétrico ao redor das partículas, estando assim livre das condições de pH. Para tal feito, o impedimento da floculação das partículas ocorre de maneira física, através da adsorção de moléculas poliméricas neutras que ocasionam a estabilização estérica da suspensão. Como condições para otimizar o sucesso da estabilização estérica, têm-se uma preferência pelo uso de copolímeros, possibilitando afinidade tanto pela superfície da partícula quanto pelo solvente, o que assegura uma disposição numa orientação adequada do polímero adsorvido. Uma vez que nessa configuração, o segmento que opta pelo substrato ancora o polímero, enquanto o outro se projeta para o solvente, evitando a deposição plana na superfície das partículas. Polímeros de cadeia muito longa também são evitados, pois podem provocar o fenômeno de *bridging*. Além disso, durante a estabilização estérica se busca atingir uma separação interpartículas menor que a espessura da camada polimérica, com o intuito de promover compressão entre essas no momento da colisão, resultando em maiores repulsões entre as partículas (OLIVEIRA et al., 2000, SIGMUND, BELL e BERGSTRÖM, 2000).

Por fim, o mecanismo eletroestérico consegue unir os potenciais dos mecanismos citados anteriormente. Diferentemente da abordagem estérica, na estabilização eletroestérica ocorre a adsorção de polieletrólitos, ou seja, moléculas com grupamentos ionizáveis. Quando em solução, estes grupos ionizáveis se dissociam, carregando eletricamente as cadeias e agregando ao efeito estérico um aspecto energizado, o que possibilita a repulsão eletrostática entre as mesmas. O caráter aniônico ou catiônico adquirido depende do caráter de ionização desenvolvido pelo grupo ionizável da molécula polimérica (OLIVEIRA et al., 2000, SIGMUND, BELL e BERGSTRÖM, 2000).

3.2.2 Reologia de suspensão cerâmica

Reologia é a ciência direcionada para o estudo o fenômeno de deformação e fluxo de escoamento dos materiais mediante a aplicação de uma força. Onde, o fluxo é normalmente medido usando cisalhamento e os parâmetros de tensão de cisalhamento (τ) e taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) são calculados a partir de medições de torque e vazão. A viscosidade (η) é uma propriedade fundamental dos fluidos que representa sua resistência ao escoamento quando submetidos a uma tensão. Em geral, fluidos com maior viscosidade apresentam maior dificuldade de deformação, enquanto aqueles com menor viscosidade se deformam com mais facilidade (RAMSEY, 2019). Sendo definida pela equação (2.1).

$$\eta = \tau/\dot{\gamma} \quad (2.1)$$

Suspensões cerâmicas compreendem sistemas heterogêneos formados pela distribuição homogênea de partículas cerâmicas em toda extensão do meio líquido, sem exibir o fenômeno de dissolução ao longo do tempo. A ocorrência de agregação pode tornar o manuseio e manipulação das suspensões mais difíceis, demandando maior consumo de energia para mistura. Diante disso, a fração volumétrica de partículas sólidas que entrou na suspensão, e por consequência o volume microestrutural dessas partículas atuam de modo a alterar o perfil de fluxo, que antes se direcionavam de forma paralela no sentido da força em um fluido isento de partículas, visualizam uma alteração na sua morfologia mediante a presença de corpos cerâmicos que atuam como barreiras ao escoamento original do líquido, passando a contorná-las. Como fruto dessa maior dificuldade no escoamento do líquido, a suspensão cerâmica acaba por apresentar uma maior viscosidade (OLIVEIRA et al., 2000, RAMSEY, 2019). A Figura 3.3 esquematiza as linhas de fluxo num fluido sob cisalhamento mediante mudança na microestrutura das partículas.

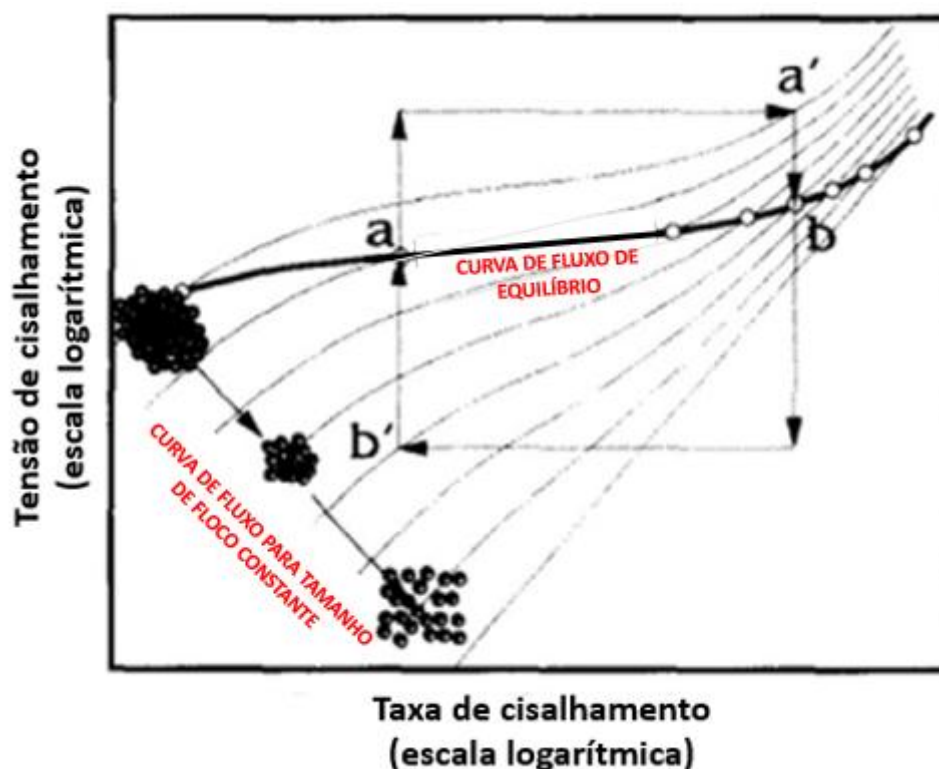


Figura 3.3: Influência da morfologia das partículas cerâmicas nas linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento. Fonte: Adaptado OTSUKI, 2019.

De acordo com o comportamento reológico viscoso, os fluidos podem ter caráter Newtoniano e não-Newtonianos. Caso a relação de linearidade seja obedecida, exibindo uma relação diretamente proporcional da tensão com a taxa de deformação, este é considerado um fluido newtoniano. Contudo, dificilmente esta condição é obedecida em suspensões cerâmicas, sendo caracterizados por uma relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação ocorrendo de modo não linear. O fluxograma na figura 3.4 resume os potenciais comportamento reológico de fluidos. Em casos de concentrações reduzida de partículas solidas em suspensões (<5%-vol), a viscosidade praticamente não é afetada. Com isso, o comportamento reológico da suspensão é tido como newtoniano (OLIVEIRA et al., 2000).

Como grandes fatores que afetam a viscosidade de suspensões cerâmicas pode se citar: a concentração volumétrica de sólidos (ϕ), características do meio líquido, temperatura, teor de dispersantes, tipo de interação entre as partículas e seu grau de floculação. Embora, entre tais fatores, exista uma preponderância marcante da concentração de sólidos afetando a viscosidade da suspensão (OLIVEIRA et al., 2000).

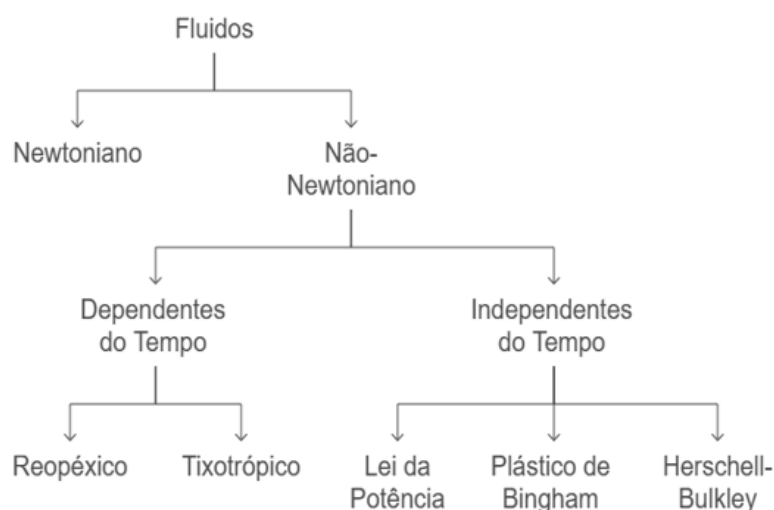


Figura 3.4: Classificação do comportamento reológico de fluidos. Fonte: Autoria própria

Em virtude a tendência distinta da relação tensão e taxa de cisalhamento, novas expressões matemáticas são necessárias para descrever a condição de fluidos não-newtonianos, uma vez que nesse tipo de fluido, a viscosidade que antes era uma característica intrínseca, passa a ser tomada com resultante das particularidades da suspensão, bem como das magnitudes cisalhantes impostas. Fluidos não newtonianos, assim como suspensões concentradas, podem ser classificadas como: dependentes da taxa de cisalhamento e dependentes do tempo de cisalhamento ou de repouso.

3.2.2.1 Comportamento independente do tempo

Essa categoria de comportamento restringe apenas aqueles fluidos ou suspensões, em que a viscosidade aparente é resultado apenas da ação da taxa de deformação, podendo exibir o caráter pseudoplástico ou dilatante. Em alguns casos, é necessário a aplicação de uma tensão mínima para que o fenômeno de escoamento tenha início, originando os comportamentos reológicos de fluidos de Bingham, que podem se expressar de modo linear, pseudoplástico ou dilatante com tensão de escoamento. A figura 3.5 ilustra o comportamento reológico de cada um desses fluidos diante da taxa de cisalhamento.

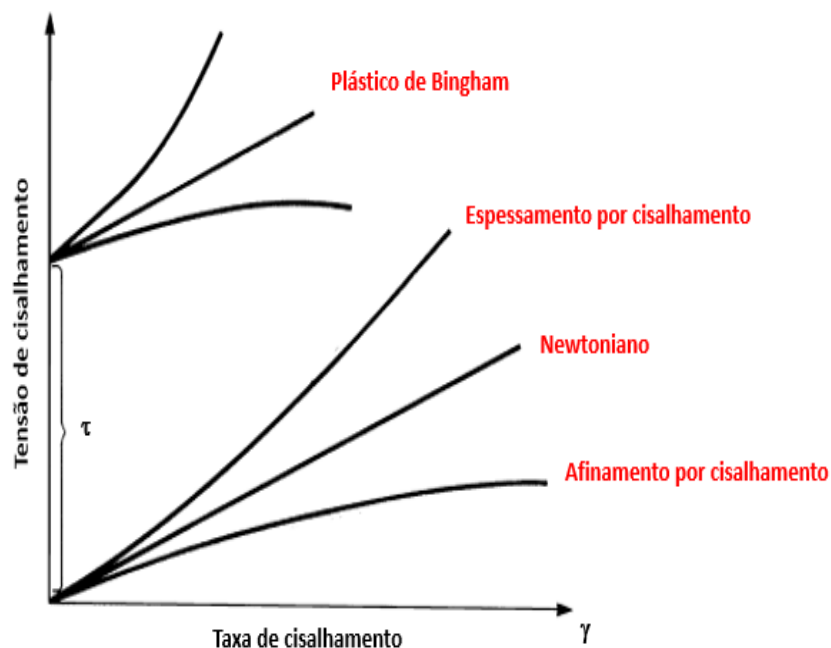


Figura 3.5: Curvas de escoamento típicas de fluidos. Fonte: Adaptado WALTERS e JONES, 2010.

No comportamento pseudoplástico é verificada a tendência de redução da viscosidade aparente do fluido a partir do aumento da taxa e/ou tensão de cisalhamento. Essa pseudoplasticidade é originada no balanço sinérgico entre os movimentos brownianos das partículas e as ações hidrodinâmicas originadas a partir da aplicação da taxa de cisalhamento. Sob baixas taxas de cisalhamentos, o grau de viscosidade elevado é visualizado pela predominância das forças brownianas. À medida que as taxas de cisalhamentos aumentam, a viscosidade reduz, em virtude do ordenamento das partículas providenciado pela prevalência das forças hidrodinâmicas. Outro ponto afetado pela intensificação das forças cisalhantes é a destruição dos aglomerados gerados. Essas estruturas porosas tendem a potencializar a viscosidade da suspensão, tanto pela elevação de choque quanto pelo aprisionamento do meio líquido. Com o rompimento dos aglomerados, tem-se um decaimento da viscosidade pela liberação do líquido reticulado no interior, que passa a contribuir no espalhamento das partículas (OLIVEIRA et al., 2000).

No que tange ao caráter dilatante num fluido, percebe-se um aumento da viscosidade aparente à medida que taxa e/ou tensão de cisalhamento se eleva. O fenômeno de dilatância é desenvolvido em circunstâncias de deslocamento de partículas

dificultados. Dessa forma, elevada rugosidade superficial, formato assimétrico ou curta distância de separação acabam acentuando a sua ocorrência. Suspensões altamente concentradas, empacotadas e com partículas bem próximas também configuram essa situação, uma vez que o fluido presente no restrito espaço interpartículas acaba fluindo na presença do cisalhamento. Tal condição é mais fácil a princípio sob baixas taxas de cisalhamento, no entanto se tornam mais intensas com o acréscimo da força, o que resulta na intensificação da viscosidade aparente da suspensão (OLIVEIRA et al., 2000).

Os denominados fluidos de Bingham, são fluidos que necessitam de uma tensão mínima, conhecida como tensão de escoamento, necessária para iniciar o processo de fluxo. Sob níveis inferiores à tensão de escoamento mínima o fluido age como um sólido elástico rígido. Sendo tal comportamento originado na aglomeração das partículas, que levam a formação de estrutura tridimensional rígida de longo alcance, que atuam como barreira por toda a extensão do fluido. A superação da tensão de escoamento, leva ao rompimento dessas estruturas possibilitando que o fluido possa exprimir caráter newtoniano, pseudoplástico ou dilatante (OLIVEIRA et al., 2000).

Diversas equações são propostas para explicar os fenômenos reológicos dos fluidos comentados anteriormente. Fluidos pseudoplástico ou dilatante podem ser descritos através da expressão matemática conhecida como Lei das potências (equação 2.2), tendo sua viscosidade descrita na equação 2.3. Enquanto para os fluidos que demandam tensão de escoamento mínima, o modelo de Herschel-Bulkley (equação 2.4), se trata de uma combinação do fluido de Bingham (equação 2.5) com a lei das potências, consistindo na melhor abordagem para relatar tais fluidos.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2.2)$$

$$\eta_{ap} = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.3)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta_{ap} \dot{\gamma} \quad (2.4)$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, K é o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, n é o índice da lei das potências, o qual pode assumir valores maiores que 1 (dilatante) ou menores que 1 (pseudoplástico), η_{ap} é a viscosidade aparente e τ_0 é a tensão de escoamento.

3.2.2.2 Comportamento dependente do tempo

Nessa categoria, reúne-se os fluidos cuja viscosidade aparente em repouso ou sob taxa de cisalhamento constante varia com o tempo, podendo destacar dois comportamentos, o tixotrópico ou reopéxico.

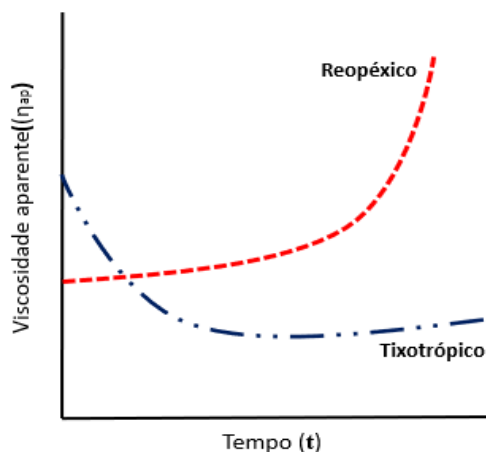


Figura 3.6: Comportamentos reológicos dependentes do tempo. Fonte: Autoria própria

A tixotropia e a reopexia estão intimamente ligadas com a formação de aglomerados na suspensão, sendo considerados fenômenos contrários. Enquanto no comportamento tixotrópico se observa o decaimento da viscosidade como passar do tempo, o inverso é percebido para o comportamento reopéxico, onde a viscosidade aparente se eleva sob taxa de cisalhamento constante conforme o tempo passa (OLIVEIRA et al., 2000).

Essas tendências contrárias são fruto da condição de cisalhamento operada na suspensão, logo sequência e duração de taxas aplicadas, implicam fortes efeitos nos comportamentos observados. Na tixotropia ocorre a formação de aglomerados leves sob tempos prolongados e baixas taxas de cisalhamentos, a mudança brusca para elevadas taxas de cisalhamento num curto período de tempo é responsável pela destruição dos aglomerados culminando na atenuação da viscosidade aparente da suspensão. No caso da reopexia, a suspensão se encontra num processo longo de cisalhamento intenso, é subitamente submetida a taxas reduzidas. Com isso, ocorre a formação de novos aglomerados, que podem aprisionar parte do meio líquido nesse processo, acarretando no acentuamento da viscosidade aparente. O retorno ao estágio inicial ocorre quando a força cessa resultando na formação de uma histerese característica (OLIVEIRA et al., 2000).

3.2.3 Suspensões não-aquosas à base de biovidros

A literatura acerca de suspensões cerâmicas não-aquosas a partir de partículas de vidro é bastante restrita, apenas 2 estudos desenvolveram a estabilização de suspensões cerâmicas com partículas de biovidros de maneira não-aquosa como uma das etapas do processo: na pulverização a plasma ou impressão via estereolitografia (SLA). Tais publicações são detalhadas a seguir. Juntamente com alguns estudos que abordaram conteúdo relacionado a este trabalho, como: o comportamento reológico de suspensão para impressão DLP de vidro e estabilização de Biosilicato em suspensões aquosas.

O trabalho de Cañas et al. (2016) teve como objetivo desenvolver suspensões não aquosas estáveis para aplicação em revestimentos por pulverização por plasma em suspensão (SPS), evitando a gelificação causada pela interação do vidro bioativo com a água. Utilizou-se éter metílico de dipropilenoglicol como solvente e o vidro bioativo de composição de 47,6 SiO₂, 5,3 P₂O₅, 23,1 CaO e 24,0 Na₂O (em óxido % em peso), desenvolvendo o processo de moagem em duas etapas.

A suspensão inicial apresentou comportamento pseudoplástico ($6 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) e tixotropia ($373 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$), indicando floculação após a primeira moagem, após ensaios reológicos sob taxa de cisalhamento de 0 a 1000 s^{-1} em 5 min. Testes com dispersantes (0,5% peso) mostraram que Pho (combinação de monoésteres e diésteres com um comprimento de cadeia de carbono de 15–25 unidades), KD7 (dispersante polimérico aniônico- Hypermer KD7) e D190 (solução de um copolímero em bloco de alto peso molecular - Disperbyk 190) reduziram tanto a viscosidade quanto a tixotropia, enquanto o dispersante Triol (triglicerídeo com três unidades de ácido graxo insaturado, especificamente ácido oleico) inseriu uma redução significativa do ciclo tixotrópico, embora tenha acrescentado na viscosidade. O comportamento instável da suspensão alterou significativamente com a entrada dos dispersantes. KD7 e D190 melhoraram a estabilidade da suspensão, sendo este último o mais eficaz, enquanto Pho retarda ligeiramente essa sedimentação, apenas o Triol não foi capaz de melhorar a estabilidade da suspensão. Na segunda etapa, a suspensão otimizada com D190 manteve o perfil pseudoplástico ($5,4 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) e tixotropia reduzida ($219 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$), com estabilidade por 1h. Os primeiros indicativos de sedimentação foram percebidos apenas em períodos mais longos de testes, se tratando de uma queda nos valores de luz retroespalhada da zona superior da célula.

Por fim, suspensões de 45S5 também foram alvos de estudo por Kang et al. (2020), nesse caso estando direcionado para a aplicação no processo de impressão SLA. As suspensões foram produzidas utilizando o diacrilato de 1,6-hexanodiol, HDDA, como monômero juntamente com uma fração volumétrica do vidro 45S5, variando de 32 a 40% em volume. O dispersante DISPERBYK (BYK-180) também foi incluído nessas formulações. A viscosidade foi medida com uma taxa de cisalhamento variando de 0 a 115 s^{-1} a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Com relação ao comportamento reológico destas suspensões, foi observada um crescimento gradual na viscosidade à medida que a fração de sólidos foi aumentando, um discreto aumento foi visto no início se tornando mais significativo no teor máximo estudado, com 40% em volume a viscosidade exibiu o valor $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, valor consistente para a impressão SLA. Os menores teores exibiram caráter newtoniano, enquanto comportamento não newtoniano (afinamento por cisalhamento), na faixa de $11,52\text{--}23,04 \text{ s}^{-1}$ foi relatado para teores maiores. Os autores confirmam que o uso do dispersantes atuou por meio de interações eletrostáticas e estéricas, promovendo a boa dispersão das partículas de vidro 45S5 no ligante acrilato.

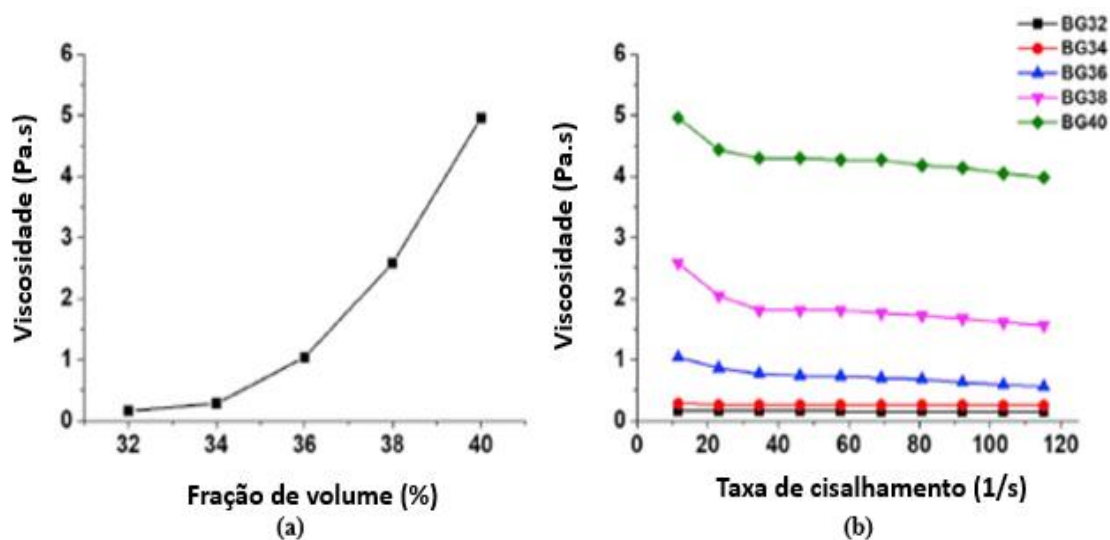


Figura 3.7: Reologia das suspensões com 45S5: (a) viscosidade das suspensões frente diferentes teores de sólido, (b) viscosidade da suspensão em relação à taxa de cisalhamento. Fonte: Adaptado KANG et al., 2020.

No caso de suspensões produzidas para impressão DLP de vidros, como requisitos para a sua adoção, deve-se ter em mente que esta deve ser suficientemente reativa, além de ser permissível a polimerização por radicais livres. Em razão disso,

monômeros e oligômeros baseados em (met)acrilatos são os componentes de resinas mais comumente empregados. Uma vez que demonstram serem dotados de baixa viscosidade, elevado índice de refração, além de uma compatibilidade interessante com pós cerâmicos, bem como com todos os precursores de óxido formadores de vidro por exemplo. Diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), triacrilato de 1,1,1-trimetilol propano (TMPTA) e tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (PPTTA) são alguns dos principais monômeros relatados. Exibindo taxas de reação mais rápidas para a polimerização radical quando comparados com outros monômeros disponíveis no mercado, tais como os epóxis e vinílicos (YAO e HAKKARAINEN, 2023; DANG et al., 2023; MOORE et al., 2020). Vale ressaltar a possibilidade de outros elementos virem a compor a formulação antes mencionada com o intuito de facilitar a consecução do processamento. Dispersantes, diluentes ou absorvedores de luz são outros possíveis integrantes dessa suspensão fotocurável (CAMARGO et al., 2021a).

Alguns estudos com o intuito de agregar o maior teor de sólidos possível podem ser destacados, devido ao desenvolvimento de medidas para alcançar viscosidade adequada ao processo de impressão. Cai et al. (2020) realizou a impressão de peças vítreas (Aerosil) por processamento digital de luz, utilizando 4-hidroxibutil acrilato (4-HBA), polietilenoglicol diacrilato (PEGDA 200) e triacrilato de etoxilato de trimetilolpropano (TMP(EO)₃TA) como resinas fotocuráveis com diferentes teores de carga sólida de nano sílica (35%–60% em peso). Para controlar a viscosidade das pastas, foram testadas rotas de mistura em múltiplas etapas. O método em duas etapas foi eficaz até 55% de sólidos; a carga de 60% exigiu mistura em três etapas devido à alta viscosidade. Os testes reológicos mostraram que o aumento da fração sólida eleva a viscosidade, mas o método de mistura em múltiplas etapas reduz significativamente esse efeito. A pasta apresentou comportamento não newtoniano, com afinamento por cisalhamento em baixas taxas e espessamento por cisalhamento em altas taxas, causado pela formação de hidroaglomerados devido a colisões entre partículas. A viscosidade foi menor na mistura em múltiplas etapas (2059,7 mPa·s) em comparação à etapa única (5461,2 mPa·s) a $0,1 \text{ s}^{-1}$. O loop tixotrópico também revelou menor histerese na mistura em múltiplas etapas, contrapondo ao comportamento em etapa única que exibiu um excesso de estruturas de rede rompidas em altas taxas de cisalhamento que não pôde ser recuperado imediatamente, indicando melhor recuperação estrutural.

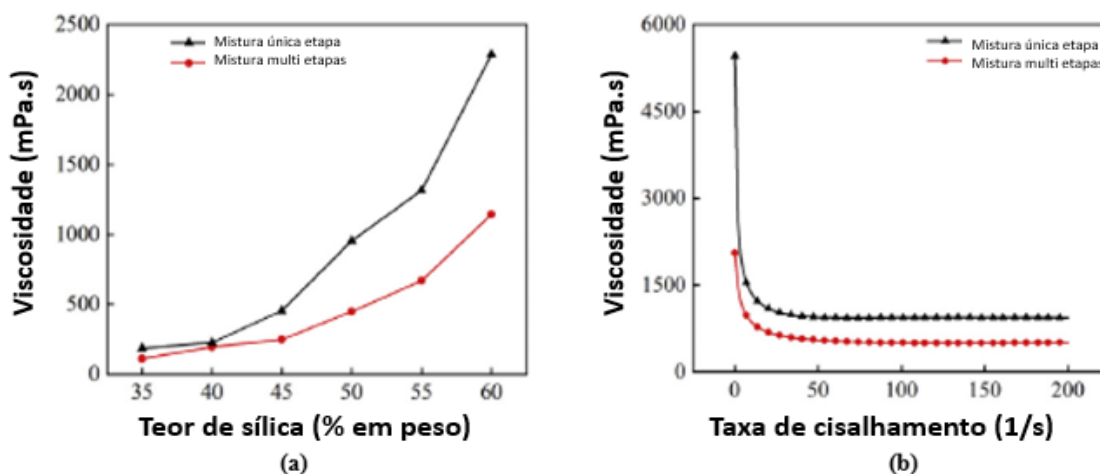


Figura 3.8: Efeito de diferentes métodos de mistura na viscosidade das pastas de vidro com diferentes cargas sólidas (a), Efeito da taxa de cisalhamento na viscosidade da pasta com 60% em peso preparada por diferentes métodos de mistura. Fonte: Adaptado CAI et al., 2020

Outra perspectiva de melhora na viscosidade foi realizada por Xu et al. (2024), onde suspensão para impressão DLP de vidro de sílica com diferentes tamanhos de partículas e proporções de mistura foram produzidas. 4-hidroxibutil acrilato (4-HBA), trimetilolpropano etoxilado triacrilato (TMP(EO)₃TA) e 1,6-hexanodiol diacrilato (HDDA) foram as resinas fotossensíveis utilizadas para misturar com os pós de sílica (100–200 nm e 800 nm). Cinco conjuntos de pós de sílica: 100–200 nm, 800 nm e misturas dos dois pós em diferentes proporções (1:2, 1:4, 1:6) foram utilizados na preparação de suspensões de vidro de sílica com carga sólida de 65%, 70% e 75% em peso. Novamente a viscosidade teve sua magnitude acentuada pela presença de sólidos, sendo visto um aumento considerável à medida que a carga sólida aumenta. Tomando uma mesma carga de sólido, na presença de uma única dimensão de partículas foi mensurada uma diminuição na viscosidade em tamanhos maiores. A proporção de mistura de 1:4 tem menor viscosidade em todos teores de sólido, sendo registrada uma viscosidade das suspensões de apenas 1245 mPa·s para a carga sólida de 75% em peso. Os autores mencionam que as lacunas entre os pós de sílica de 800 nm podem ser melhor preenchidas por pós de sílica de 100–200 nm, o que aumenta a carga sólida máxima que as suspensões podem acomodar, reduzindo significativamente a viscosidade das suspensões.

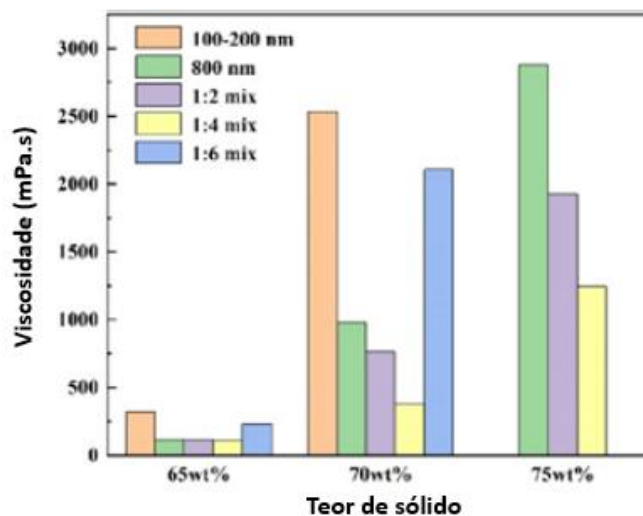


Figura 3.9: Viscosidade das suspensões de vidro com diferentes tamanhos de partículas e diferentes teores de sólidos. Fonte: Adaptado XU et al., 2024

Por fim, apesar de não tratar de uma suspensão aquosa, destaca-se o estudo de Silva (2023) que focou na estabilização de suspensões aquosas com partículas de Biosilicato. Uma ampla faixa de sólidos (1-30% em peso) e ajuste no pH da suspensão foram alvos de avaliação, assim como o impacto de diferentes dispersantes nas dispersões de partículas, mensurado a partir da mudança no potencial zeta. Nenhum dos dispersantes (ácido poliacrílico - PAA, poliacrilato de amônio - NH₄PA e poliálcool vinílico - PVA), teve efeito significativo para a suspensão 30,0%p, visto que o potencial zeta permaneceu praticamente inalterado. O uso de dispersantes foi mais efetivo para a suspensão mais diluída (2,5% em peso). Todavia, para essas suspensões, o PAA acentuou a estabilização das suspensões nos teores mais baixos (0,5 e 1%p), o NH₄PA também contribuiu na estabilização de forma mais discreta, apenas o PVA provocou uma redução na estabilidade da suspensão. A figura 3.10 ilustra os principais achados.

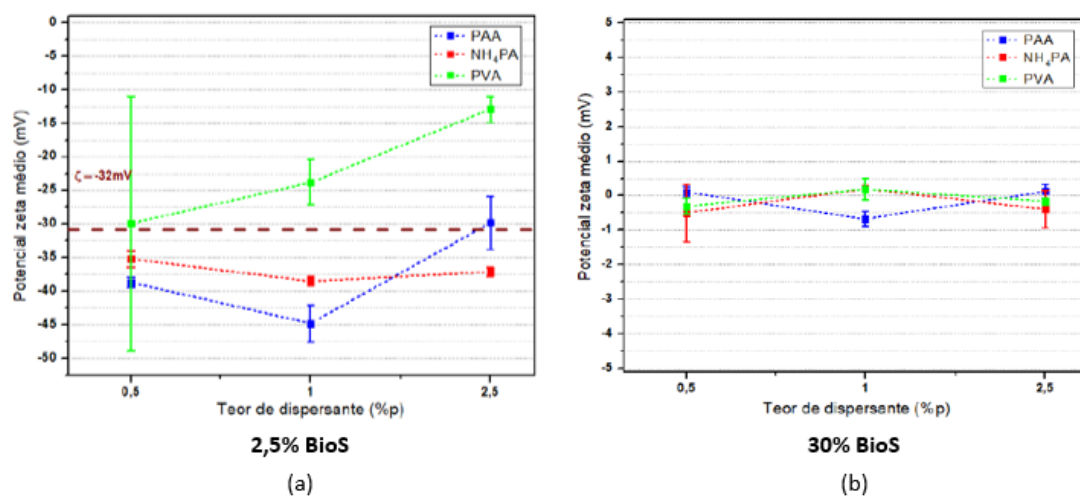


Figura 3.10: Efeitos de diferentes dispersantes e teores de concentração no ζ_{med} das suspensões contendo: (a) 2,5%p de BioS e (b) 30%p de BioS. Fonte: Silva, 2023

3.3 Materiais e Métodos

A segunda etapa ocorreu mediante a integração e análise da incorporação do pó de Biosilicato junto a resina fotossensível utilizada na impressão. A Figura 3.11 resume o passo a passo adotado nessa etapa do processo experimental.



Figura 3.11: Fluxograma da Etapa II: Incorporação do pó de Biosilicato na resina fotocurável

3.3.1 Elaboração das suspensões fotossensíveis

Para a preparação das suspensões fotocuráveis de BioS, utilizou-se o Biosilicato (produzido anteriormente), a resina comercial CREALITY (3D Printer UV Curable, High Temperature Resin – Transparent, Standard Resin 500g), o dispersante DISPERBYK-111. Testes iniciais de caracterização na resina empregada, confirmaram sua baixa viscosidade ($\sim 250\text{mPa}\cdot\text{s}$) a uma taxa de cisalhamento de 30s^{-1} . O Etilenoglicol, com viscosidade de $\sim 20\text{mPa}\cdot\text{s}$, foi empregado num segundo momento como polímero secundário.

O BioS em pó foi misturado na resina em diferentes proporções (30, 40 e 50%vol). A mistura foi realizada no mesmo modelo adotado para o processo de moagem (moinho planetário da Fritsch modelo pulverisette 6), após tentativa falha de utilização do misturador centrífugo (Speed Mixer, FlashtekTM), à uma velocidade de 1.500 rpm por 1 min. O processo de mistura empregado foi 500 rpm por 5 minutos, juntamente com esferas de zircônia de 10 mm de diâmetro, sendo retirada uma alíquota para a realização do ensaio de viscosidade, para o caso de amostras sem dispersante.

Misturas sucessivas foram realizadas na presença de Disperbyk 111 (BYK) sob diferentes teores de concentração (0,1%, 1% e 2,5% vol), em 500 rpm por 3 minutos.

3.3.2 Medidas de viscosidade

Foi realizada a caracterização reológica destas suspensões, contendo diferentes teores em peso de BioS (0, 30, 40 e 50% em peso), com e sem a presença de agente dispersante com composição baseada em Éster de ácido fosfórico, Disperbyk 111 (BYK-111). A viscosidade das suspensões foi medida com o auxílio de um reômetro (Haake Viscotester 550) com sensor tipo cone-placa (HAAKE PK100D) em função da quantidade de BioS e de dispersante. As medidas foram realizadas a uma taxa de cisalhamento constante (30 s^{-1}) para fins de comparação.

3.3.3 Teste de estabilidade

Além do comportamento reológico ideal, abaixo de 3.000 mPa.s, o processo de impressão DLP requer a estabilidade da suspensão utilizada, que deve apresentar-se estável do início ao fim do processo, sem a ocorrência de sedimentação. Para a verificação da estabilidade das suspensões produzidas, foram aplicados ensaios de sedimentação simples. Para isto, foi utilizado uma adaptação da norma ASTM D2035-19 (“Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water), onde 15 mL da suspensão foram colocados em uma proveta, que permaneceu estática. O teste consistiu em acompanhar a evolução gradual no comportamento de sedimentação das partículas em suspensão na resina fotocurável, conforme Figura 3.12.



Figura 3.12: Etapas do ensaio de sedimentação com a utilização de proveta. Fonte: Adaptado FOUST et al.

Conforme ilustrado na Figura 3.12, observa-se que, inicialmente, a suspensão apresenta uma concentração uniforme em toda a sua extensão (B). Com o passar do tempo, essa região uniforme começa a diminuir, dando origem a diferentes zonas: uma camada de líquido clarificado na parte superior (A), uma zona com concentração variável (C) e uma região inferior onde os sedimentos se encontram comprimidos (D). À medida que o processo avança, as regiões de concentração uniforme e variável tendem a desaparecer, restando apenas o líquido clarificado (A) e os sedimentos compactados (D). Diante disso, o objetivo foi monitorar a variação da altura da região A ao longo do tempo, em intervalos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24 e 72 horas.

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Estudo reológico das suspensões cerâmicas de Biosilicato

A entrada do particulado cerâmico afeta fortemente a viscosidade da suspensão produzida. De fato, a viscosidade atrelada apenas a resina pura, que antes girava em torno de 250 mPa·s, expressou um aumento considerável para 4153 mPa·s com 30% de volume de Biosilicato, sendo este o menor conteúdo de sólidos avaliado. Na medida que houve um incremento na concentração de partículas na resina polimérica, verificou-se o crescimento exponencial da viscosidade, atingindo valores de 30845 mPa·s na presença de 50% em volume. Esse comportamento é esperado, já que uma maior interação entre as partículas vai ocorrer numa maior presença de sólidos, influenciando a viscosidade, juntamente com às propriedades intrínsecas do pó cerâmico utilizado. (OLIVEIRA et al., 2000).

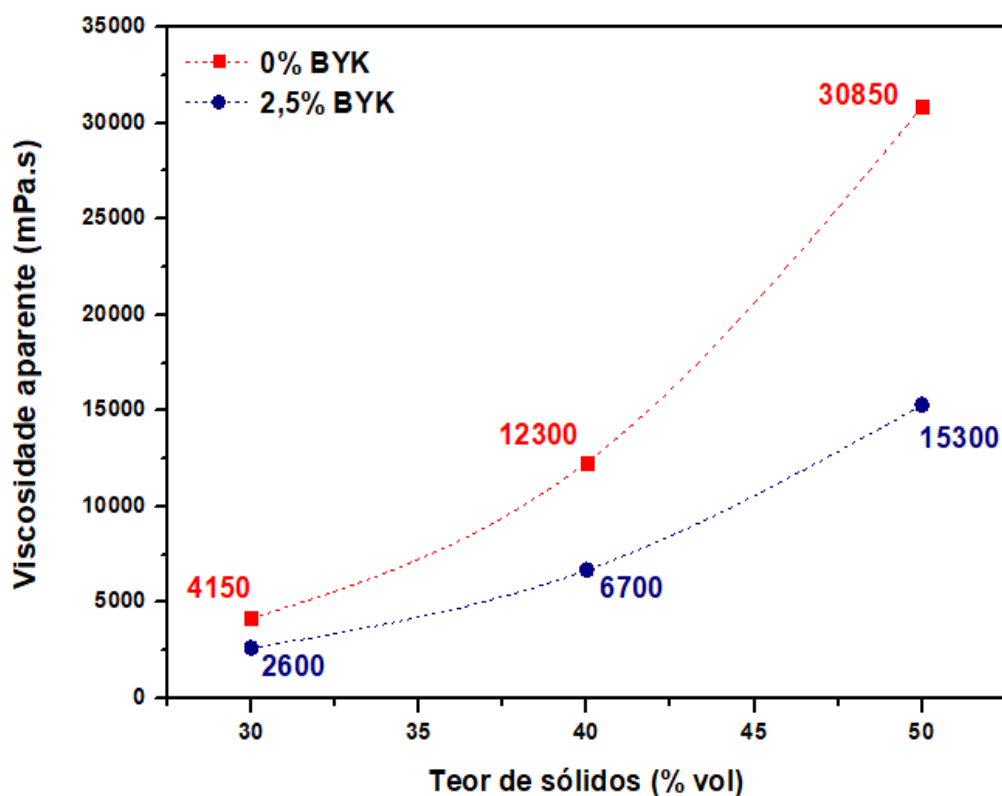
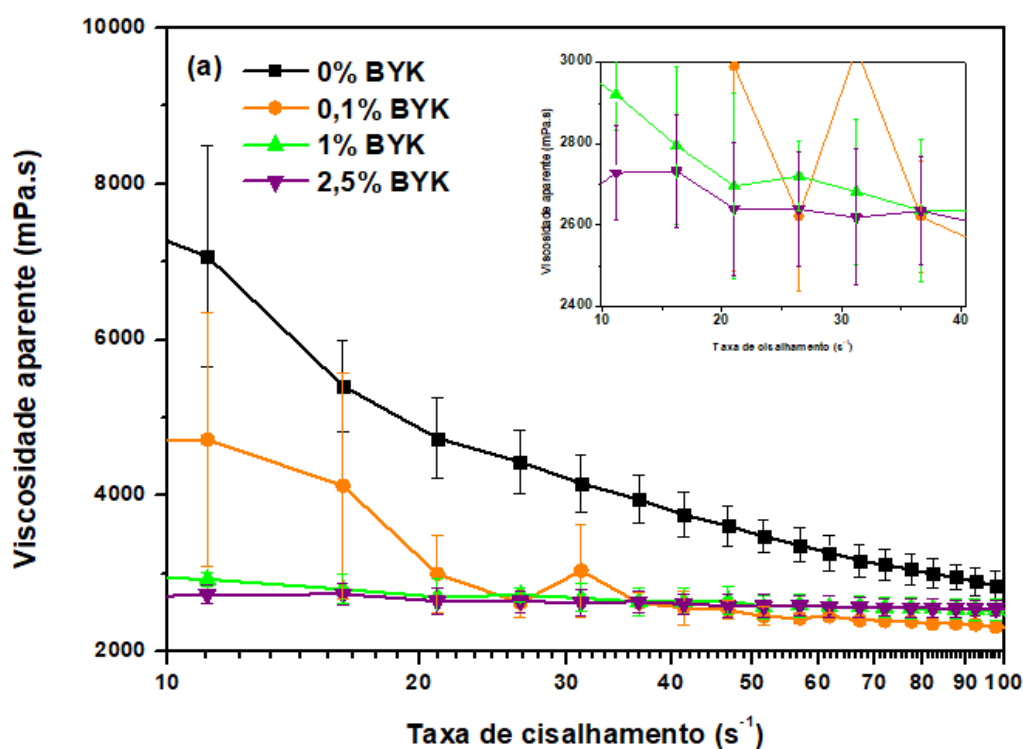


Figura 3.13: Efeito da concentração de sólidos na viscosidade aparente das suspensões cerâmicas produzidas. Valores referentes a taxa de cisalhamento de 30 s^{-1} .

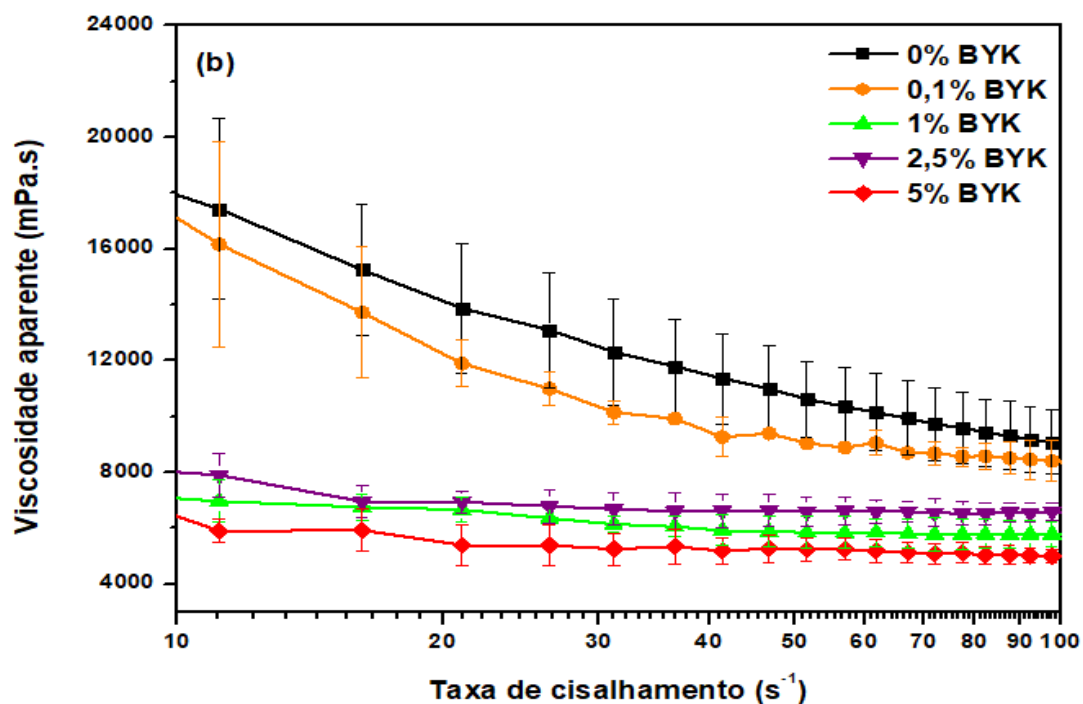
Um elemento aditivo nas formulações de suspensões cerâmicas é o dispersante. Esse elemento entra no sistema, com o intuito de evitar a formação de aglomerados que levam a sedimentação, a partir da sua adsorção na superfície promovendo o impedimento estérico. Uma diminuição na viscosidade das suspensões também é esperada, oriunda de uma movimentação mais livre das partículas no fluido mediante a exposição ao cisalhamento, o que resulta numa menor viscosidade. Esse fato é confirmado pela Figura 3.13, onde percebe-se uma redução na viscosidade aparente, para praticamente metade do valor mensurado sem a presença de dispersante, em todas as proporções avaliadas. Sua entrada é responsável por adequar, por exemplo, a composição com 30% de sólidos, que se mostra inferior (2620 mPa.s) ao limite de 3000 mPa.s reportado na literatura para impressão DLP.

O dispersante empregado em questão é o DISPERBYK-111, que se trata de um copolímero de éster de ácido fosfórico, onde o grupamento fosfórico é responsável pela ancoragem na superfície das partículas cerâmicas, enquanto a cadeia hidrofóbica

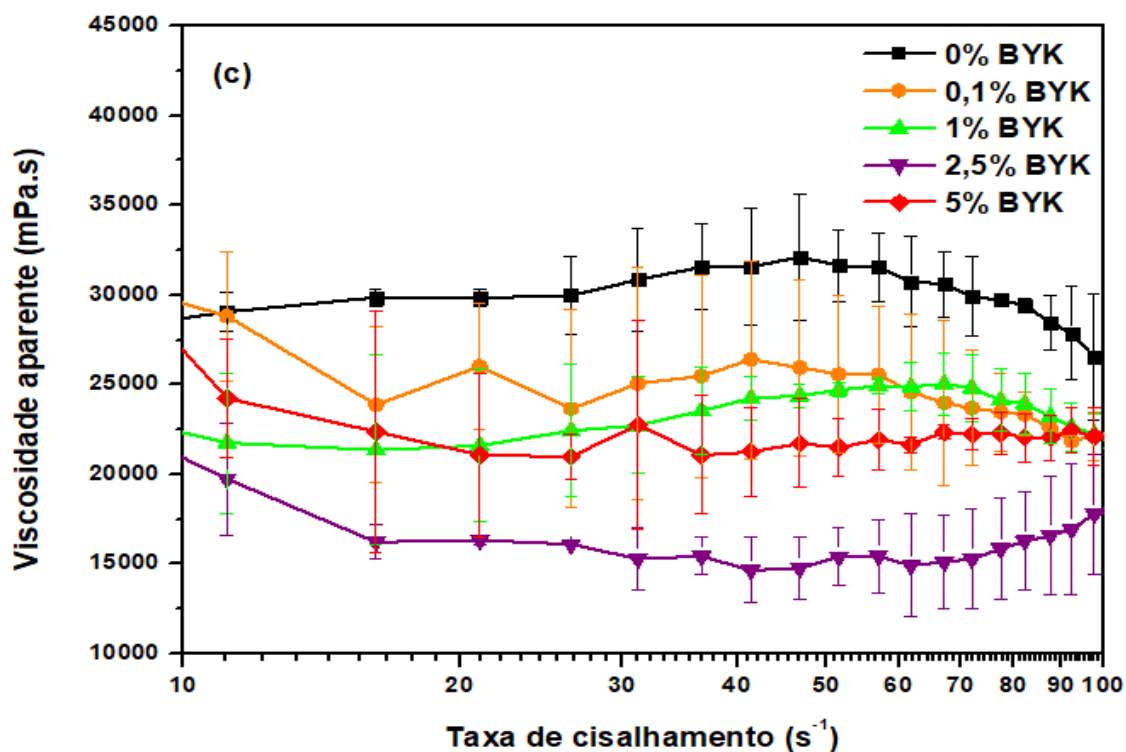
composta pelo grupo éster e estrutura alcana, que exibe compatibilidade favorável com resinas fotossensíveis acrilato, asseguram a estabilização pela criação de barreiras estéricas (LIU et al., 2024). Sua utilização se destaca frente a outros dispersantes para formulação de suspensões cerâmicas fotossensíveis, apresentando resultados superiores de dispersão e atenuação da viscosidade (KIM et al., 2021; CAMARGO et al., 2021b; ALVES, VERZA e LUZ, 2023; BINOBAID et al., 2025). No entanto, uma quantidade ótima de concentração se torna necessária, uma vez que a partir de certo teor, efeitos indesejados passam a ocorrer, levando a reaglomeração das partículas e consequentemente elevação da viscosidade novamente. As figuras 3.14 apresentam o estudo da concentração de dispersante (BYK111) para diferentes concentrações de sólidos.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.14: Comportamento reológico das suspensões de BioS com 30% (a), 40% (b) e 50% (c) de concentração de sólidos contendo diferentes teores de dispersantes (0 – 5%p.) em função da taxa de cisalhamento. Os ensaios foram conduzidos em aproximadamente 23°C.

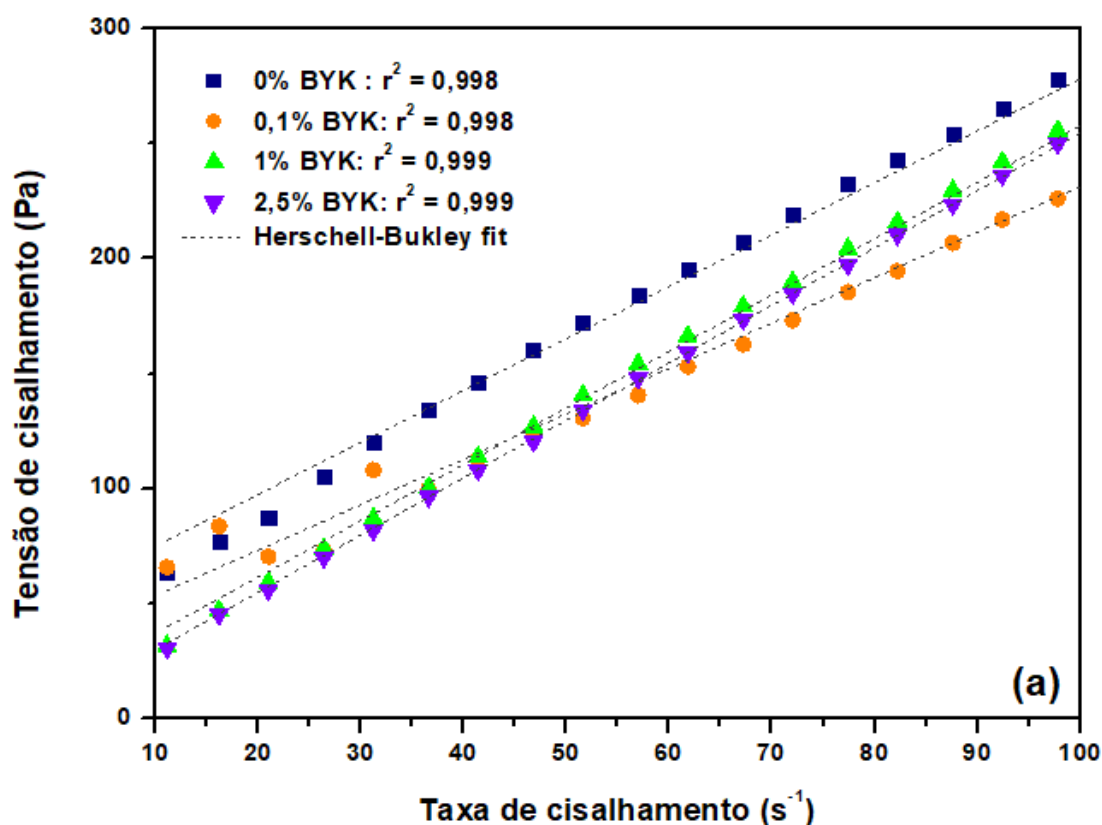
O comportamento reológico das suspensões evidenciou comportamentos distintos mediante o teor de sólidos empregado. Quando utilizadas concentrações mais baixas de sólidos (30 e 40%vol) um caráter pseudoplástico foi exibido, ou seja, uma tendência de afinamento por cisalhamento, reduzindo a viscosidade mediante o aumento da taxa de cisalhamento, cumprindo um dos requisitos para adequação de formulações visadas para o processo DLP. Sob tal condição, em decorrência dos perfis semelhantes das curvas mediante o aumento da presença de dispersante, acredita-se que a mistura entre os elementos da formulação tenha ocorrido de maneira satisfatória. Contudo, tal comportamento não foi visualizada para altos teores de sólidos (50%vol), onde foi observado uma tendência de aumento na viscosidade com a taxa de cisalhamento, caracterizando um espessamento por cisalhamento.

Com relação aos valores de viscosidade aparente, sabe-se que valores inferiores a 3000mPa.s são aptos para a impressão DLP de maneira adequada, por permitirem o autonivelamento da resina que ocorre entre as impressões de cada camada, através do recobrimento suficiente da cuba, sendo isso fruto de um espalhamento facilitado da suspensão. Esta faixa de viscosidade foi alcançada na amostra com 30% de volume de sólidos sob maiores quantidades de dispersante (1 e 2,5%), dentro de todo o range de cisalhamento estudado (10-100s⁻¹) mostrando um perfil de curva que se assemelha ao de um fluido newtoniano. Nas demais quantidades de sólidos avaliadas (40 e 50%vol), a viscosidade aparente superou este limite. Curiosamente, o menor valor obtido até então teria sido com o valor de 1% de BYK para o teor sólido de 40%, atingindo uma viscosidade de 6.140mPa.s a 30s⁻¹, enquanto para a relação de 50%, o melhor valor foi visto com a presença de 2,5% BYK, sendo este de 15.290mPa.s a 30 s⁻¹.

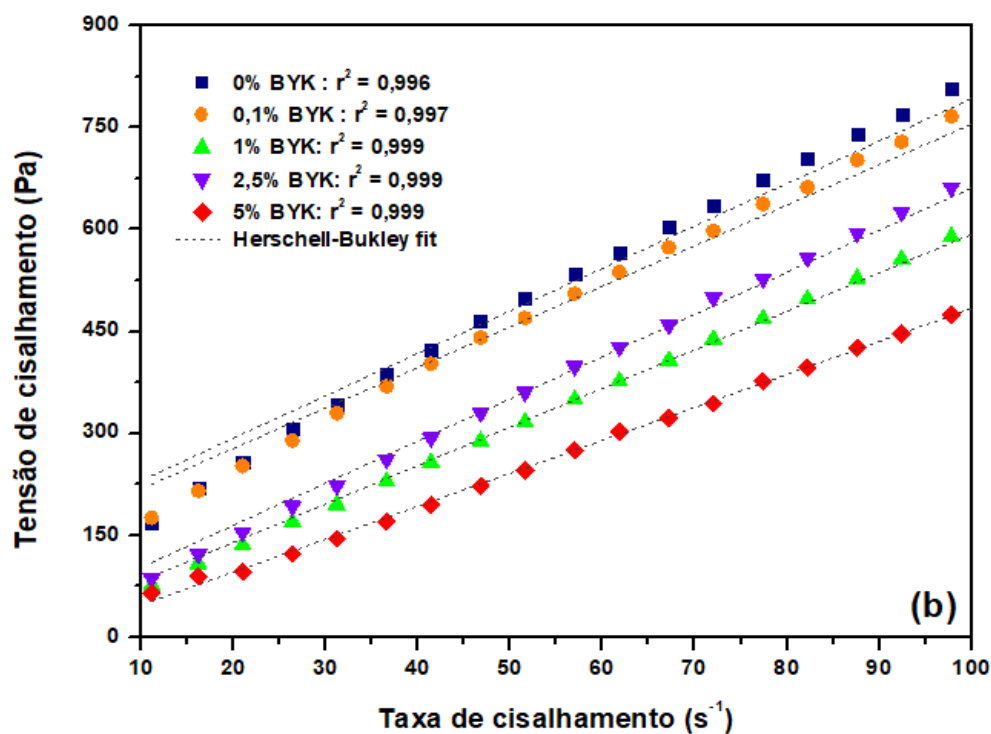
Uma quantidade maior de dispersante foi testada para avaliar a possibilidade de reduzir a viscosidade, adotando uma quantidade de 5% de BYK apenas nas amostras de 40 e 50% de sólidos. Um novo valor mínimo de viscosidade foi mensurado para o teor sólido de 40%, alcançando 5.250mPa.s a 30s⁻¹. Entretanto, diferindo dos teores de 30 e 40% de sólidos que melhoraram mediante o aumento do teor de dispersante, na composição com 50%, este teor parece ter sido saturado com 2,5%p de BYK, uma vez que a partir dessa quantidade de dispersante o valor da viscosidade passa a crescer. Tal fato advém da formação de emaranhados e pontes moleculares que intensificam a floculação, enquanto o valor de dispersante excedente se torna livre, após a saturação da

superfície das partículas cerâmicas e passam a contribuir na medida da viscosidade, acentuando-a (ZHANG et al., 2019; LIU et al., 2024).

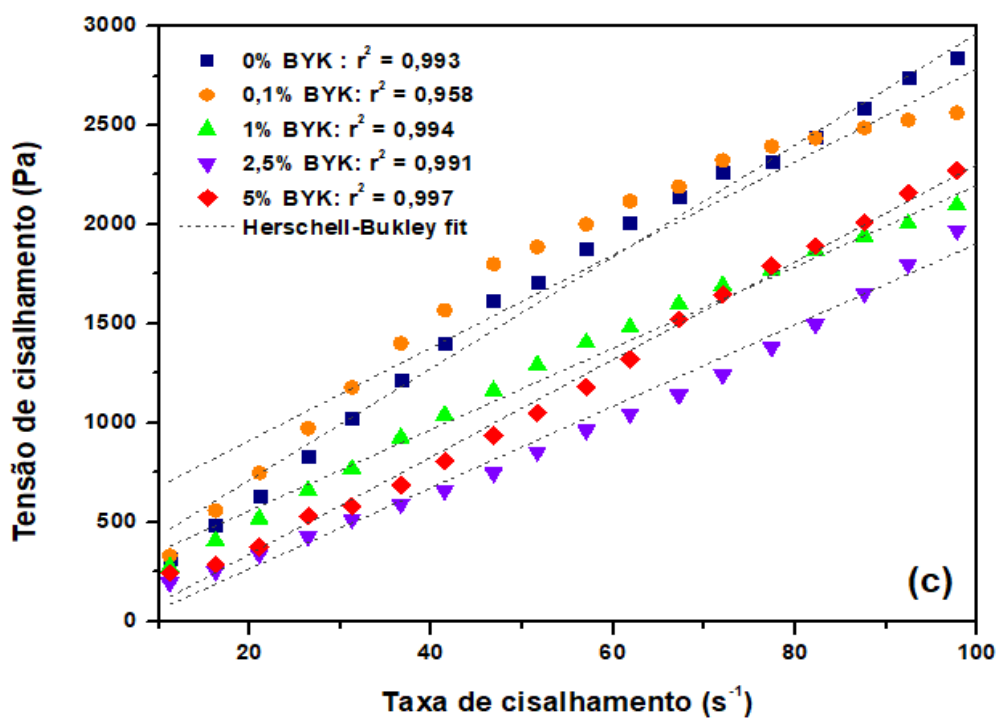
Conforme evidenciado pelas curvas apresentadas nas Figuras 3.15, o comportamento reológico das amostras pode ser adequadamente descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley (HERSCHEL e BULKLEY, 1926), representado na equação 2.4. O ajuste do modelo apresentou coeficiente de determinação calculado (R^2) superiores a 0,99 para a maioria das amostras, exceto o teor de 0,1% BYK na relação com 50% de sólidos não registrou tal condição ($R^2=0,95$) e um comparativo entre os parâmetros da equação é evidenciado na Tabela 3.1. Contudo, isso indica um excelente ajuste entre os dados experimentais e o modelo teórico. Esses resultados estão em consonância com aqueles reportados na literatura científica para outros materiais com tendências reológicas semelhantes (ZHANG et al., 2019; CAMARGO et al., 2021b; ALVES, VERZA e LUZ, 2023).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.15: Tensão de cisalhamento \times taxa de cisalhamento para as suspensões de BioS sob distintos teores de dispersantes (0 - 5%) contendo 30% (a), 40% (b) e 50% (c) de volume de sólidos. As curvas foram ajustadas pelo modelo de Herschel-Bulkley, as linhas pontilhadas representam este ajuste.

Tabela 3.1 – Comparativo do efeito da presença do dispersante em teor ótimo nos parâmetros do modelo Herschel-Bulkley de suspensões de BioS fotossensíveis.

Formulação	Dispersante	τ_0 (Pa)*	K (Pa s)**	n ***
30% vol	0% BYK111	19,5 ± 1,0	7,01 ± 2,4	0,800 ± 0,06
BioS	2,5% BYK111	3,7 ± 1,1	2,43 ± 0,2	1,000 ± 0,01
40% vol	0% BYK111	48,4 ± 19,7	21,44 ± 2,2	0,799 ± 0,001
BioS	5% BYK111	20,7 ± 0,1	2,76 ± 0,01	1,114 ± 0,001
50% vol	0% BYK111	-648,4 ± 582,6	200,03 ± 9,8	0,624 ± 0,001
BioS	2,5% BYK111	163,8 ± 9,8	1,712 ± 0,2	1,51 ± 0,03

* τ_0 - tensão de escoamento, ** K - índice de consistência e *** n - índice de comportamento do fluxo

Da equação de Herschel-Bulkey é possível retirar informações comparativas do comportamento reológico das suspensões por intermédio dos parâmetros de ajuste empregados no modelo. Onde, τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão de escoamento, K é o índice de consistência, γ é a taxa de cisalhamento e n é o índice de comportamento do fluxo. K e n são oriundos da dados experimentais, sendo possível expressar que K reflete a viscosidade aparente do fluido, ou seja, um elevado valor de K significa um fluido mais espesso, dotado de maior resistência ao fluxo. De maneira análoga, quanto menor o índice de consistência, menor a viscosidade. Com relação ao índice n , este é usado como medida avaliar o grau de diferença entre o fluido não newtoniano e o fluido newtoniano, a partir da diferença entre n e 1. O caráter não newtoniano se torna mais nítido conforme o valor do índice de comportamento diminui (ZHANG et al., 2019).

A partir da tabela, observa-se que o aumento na concentração de sólidos na formulação resulta em um incremento da tensão de escoamento. Esse comportamento não é claramente evidenciado nas amostras produzidas na ausência do dispersante, mas torna-se evidente quando são utilizados os teores ótimos de dispersante para cada composição, o que revela uma diminuição da atração mútua entre as partículas e sucesso na dispersão destas. Esse aumento na tensão de escoamento é atribuído à formação de uma rede microestrutural tridimensional mais coesa, promovida pela maior presença de sólidos, a qual impede o escoamento até que níveis mais elevados de tensão sejam alcançados (CAMARGO et al., 2021a). A tensão de escoamento passa de 3,7Pa em 30% de biovidro para 164Pa na presença de 50% de BioS. Os valores de K corroboram com a otimização da viscosidade, de fato é observado a menor viscosidade nos teores de

dispersante apresentados. No que tange ao índice n , com relação a adição de dispersante nas formulações percebe-se uma melhora significativamente na fluidez e a printabilidade da suspensão, uma vez que tem uma diminuição da diferença entre n e 1. Embora seja verificado comportamento distintos entre os teores de sólidos avaliados, enquanto na presença de 30% material cerâmico foi exibida uma tendência de afinamento, em composições contendo mais partículas (40 e 50% vol. de sólidos) um caráter de fluido protuberante foi observado.

Mediante os resultados apresentados, tendo em mente o objetivo de trabalhar com o maior teor de sólidos possível. Optou-se pela composição com 40% de sólidos na presença de 5% de BYK111, mesmo que a viscosidade aparente mensurada tenha sido superior a faixa que é tida como limite aceitável (3.000mPa.s). Dois pontos foram fundamentais nesse momento. Primeiro, o teor de sólidos de 30% é extremamente baixo. Isso não só dificultaria o processo térmico posterior de *debinding*, pelo volume exorbitante de material que seria retirado durante a queima, como provocaria uma retração muito expressiva na peça, o que poderia gerar inúmeros defeitos. Segundo, o limite de 3.000mPa.s, não necessariamente é uma regra para impressão, embora ele claramente exista para tornar este processamento mais fácil. Diversos relatos na literatura comprovam a impressão DLP, com sucesso, de conteúdo cerâmico acima dessa faixa de viscosidade, embora alguns se baseiem no modelo de impressão *top-down* com equipamentos industriais. Podendo ser mencionado trabalhos com alumina trabalhando com viscosidade de 12 - 14Pa.s (SCHWENTENWEIN e HOMA, 2014), zircônia trabalhando com viscosidade de ~5Pa.s (BINOBALD et al., 2025), fosfatos de cálcio trabalhando com viscosidade de 5 - 85Pa.s (ZHANG et al., 2019; LI et al., 2021; SU et al., 2022), bem como outros materiais silicosos trabalhando com viscosidade de 10 - 30Pa.s (CHEN et al.,2019; BAUMGARTNER et al., 2020; KIM et al., 2023).

Uma abordagem testada com o objetivo de diminuir a viscosidade aparente da com composição com 40% de sólidos na presença de 5% de BYK111, foi a introdução de um polímero secundário, de viscosidade significativamente menor que o da resina polimérica empregada (~20mPa.s). A Figura 3.16 exhibe os perfis de viscosidades da relação 40%vol. de sólidos com 5%vol. BYK111 com incremento do etileno glicol como polímero secundário (em volume).

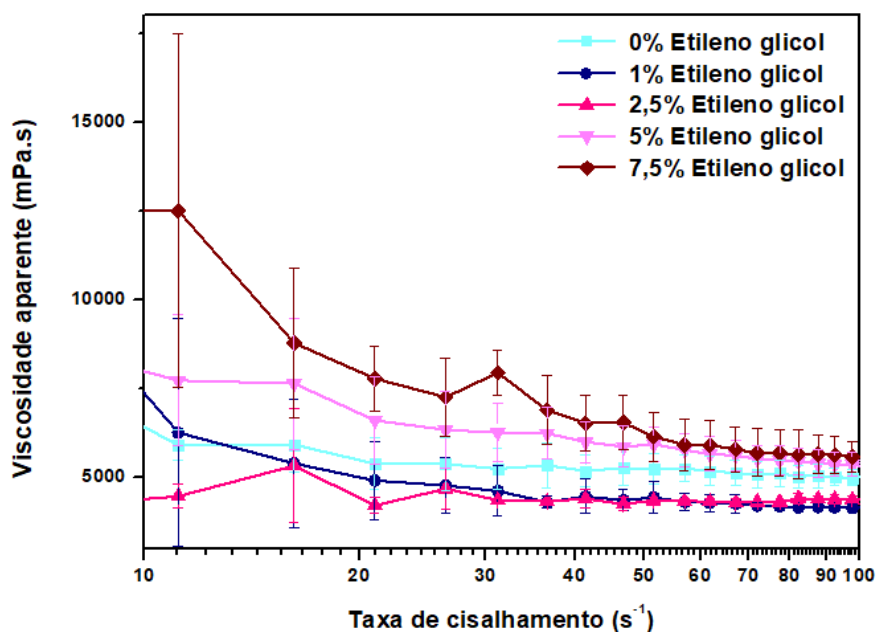


Figura 3.16: Evoluções das curvas reológicas da suspensão 40%vol. de sólidos com 5%vol BYK111 na presença de diferentes percentuais de polímero secundário (Etileno glicol).

A partir dos resultados de viscosidade, percebe-se um certo grau de atenuação na viscosidade aparente da suspensão produzida sob baixas concentrações de etileno glicol. A entrada de 1 e 2,5% de etileno glicol reduziu as viscosidades para 4620 e 4360 mPa.s a 30s⁻¹. Para valores superiores (5 e 7,5%) verifica-se que a viscosidade se intensifica, provavelmente esses teores experimentaram formação de pontes poliméricas e emaranhados entre as partículas novamente, nesse caso estando relacionado ao maior volume de cadeia poliméricas de curto alcance do etileno glicol. Tal resultado é interessante, uma vez que um balanço bem feito da entrada de um polímero secundário de fato deve ocorrer. Mesmo que seja proveitoso a adição do etileno glicol diminuindo a viscosidade e promovendo o desenvolvimento de caminhos como rota de fuga, frente a sua saída antecipada no decorrer da etapa de *debinding*, o que promove a abertura de caminhos para o maior volume que vem a posteriori e possibilita a otimização a etapa de queima da peça. Contudo, a admissão de valor considerável de outro polímero poderia comprometer o fenômeno de cura, uma vez que o volume de resina fotossensível responsável por tal fato seria reduzido. Os resultados obtidos mostraram-

se promissores, mas não serão aplicados nas impressões subsequentes, servindo, entretanto, como base para investigações futuras.

3.4.2 Estabilidade das suspensões fotossensíveis de Biosilicato

Um ponto crucial na estrutura das suspensões fotossensíveis é a estabilidade por longos períodos. Essa característica está intimamente ligada a reologia, sendo fortemente afetada por fenômenos como sedimentação devido a gravidade e floculação por conta da atração interpartículas. Suspensões instáveis são responsáveis pela ocorrência de defeitos durante a impressão, como a delaminação de camadas, o que pode levar a falha no momento da queima. Sendo tal ocorrência, fruto do gradiente de concentração, que pode se agravar caso as taxas de deposição sejam mais rápidas do que o tempo de impressão da camada, provocando gradientes em cada camada impressa. A Figura 3.17 revela os resultados dos testes de sedimentação que ocorreram com as suspensões fotossensíveis de Biosilicato.

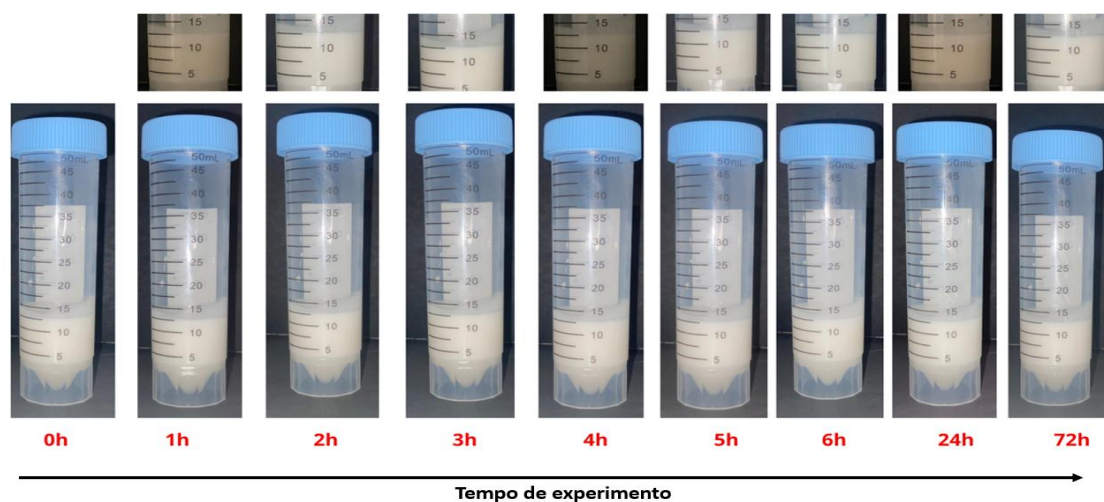


Figura 3.17: Evolução da sedimentação de suspensões de BioS de 30 vol% após 72 h.

Conforme mostrado na Figura 3.17, as suspensões se mostraram bastante estáveis. A adição do dispersante foi crucial nesse ponto, por promover o impedimento estérico através da adsorção na superfície do BioS, evitando a aglomeração entre as partículas. O que pode ser notado pela ausência de segregação e formação de líquido clarificado na suspensão, mesmo após 3 dias de acompanhamento (72hrs).

Contudo, um fato curioso foi observado no decorrer da evolução da sedimentação dessa suspensão. Algum tipo de reação ocorreu na presença do particulado com a resina polimérica no decorrer dos dias, resultando na aparente reticulação da resina, que permaneceu armazenada no escuro e em temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) em todo decorrer do experimento. A suspensão reticulada após 5 dias de repouso pode ser observada na Figura 3.18.



Figura 3.18: Suspensão de BioS após 5 dias no teste de sedimentação

A suspensão apresentou comportamento semelhante ao de um sólido, indicando ausência de escoamento. Mesmo após agitação, não foram observadas alterações significativas em sua fluidez. Entretanto, ao tocar a resina com uma espátula, percebeu-se que a formação da reticulação entre as cadeias poliméricas da resina era apenas uma elevação exacerbada da viscosidade da suspensão. Pensando nisso, realizou-se o acompanhamento da viscosidade ao longo do tempo, conforme apresenta na Figura 3.19.

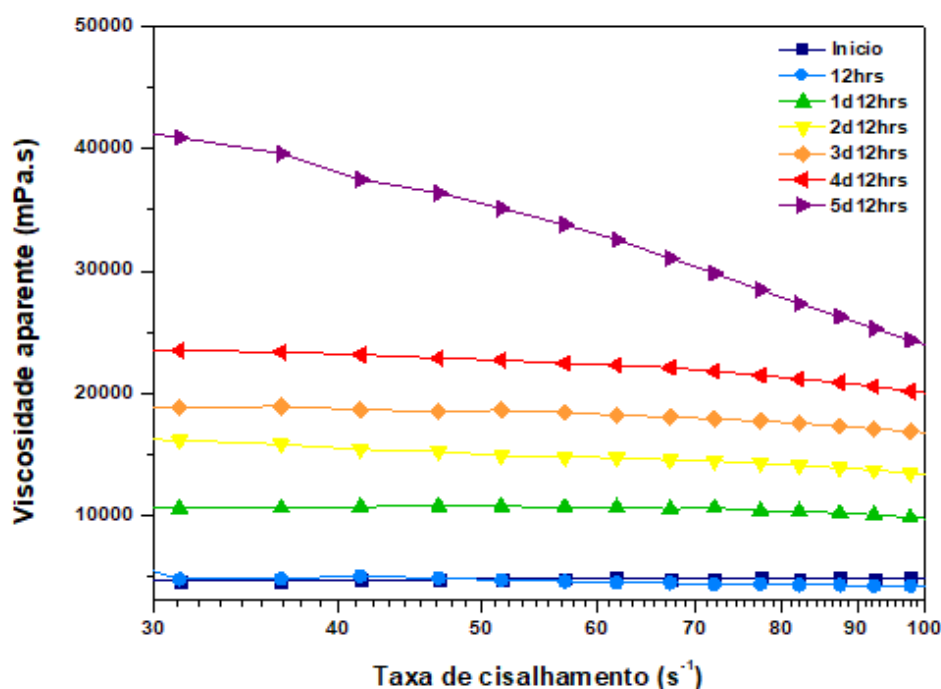


Figura 3.19: Acompanhamento no crescimento da viscosidade com o passar do tempo da suspensão 40% vol. de BioS

Diante dos resultados das medições de viscosidade, percebe-se um claro crescimento, gradual, na viscosidade com o passar dos dias. Apenas a viscosidade após 12 horas, embora apresente um início mais acentuado que a suspensão inicial, mantém a viscosidade praticamente inalterada dentro do intervalo típico para impressão DLP de 30 - 100s⁻¹. Vale ressaltar que a resina após um dia de envelhecimento, ainda se mostrou apropriada para impressão DLP, permitindo a obtenção de peças a verde adequadamente.

Duas hipóteses foram propostas para justificar o aumento observado na viscosidade, sendo inicialmente analisadas de forma independente, embora não se descarte a possibilidade de uma atuação sinérgica entre elas.

A primeira hipótese para a alteração observada está relacionada à interação com o particulado biovítreo cerâmico, ou seja, alguma reação inerente da entrada do Biosilicato na matriz de resina polimérica. É sabido que a formação de sílica-gel polimerizada é possível a partir do Biosilicato, sendo tal fenômeno possível de ocorrer por meio da condensação de grupos silanóis, processo característico do estágio III da formação da camada de apatita carbonatada (HCA), conforme previamente discutido. Presume-se que esse processo de gelificação tenha ocorrido de forma gradual,

promovendo o aumento da viscosidade do sistema. No entanto, para que essa gelificação se efetue, é necessário que o pH do meio seja inferior a 9,5 (SILVA, 2023).

A segunda hipótese é vislumbrada a partir de uma ocorrência citada para o modelo de impressão DLP *top-down*, a inibição do processo de cura causada pela exposição ao oxigênio. Partindo desse ponto, pressupõe-se que devido ao tempo prolongado de experimento, o oxigênio possa ter difundido na resina e desencadeado algum mecanismo de degradação da resina devido a extensa exposição. Tal possibilidade é consistente com recomendações dos fabricantes, que orientam evitar a permanência da resina em sua forma *in natura* fora do frasco de armazenamento por períodos prolongados. Alguns trabalhos mencionam a formação de radicais peróxidos a partir de radicais livres, que antes seriam empregados para a reação de polimerização, no entanto passam a desempenhar este papel, sendo o oxigênio do ar o agente causado disto (PANCHAL e ASTHANA, 2020). Possivelmente, a formação da camada inibida por oxigênio possa ter auxiliado a acentuar a viscosidade da suspensão.

Para averiguar a segunda preposição, foi replicado o experimento de sedimentação na resina pura, ou seja, o acompanhamento da viscosidade com o passar dos dias. Sendo utilizado a mesma quantidade e condições de armazenamento. O resultado é evidenciado na Figura 3.20.

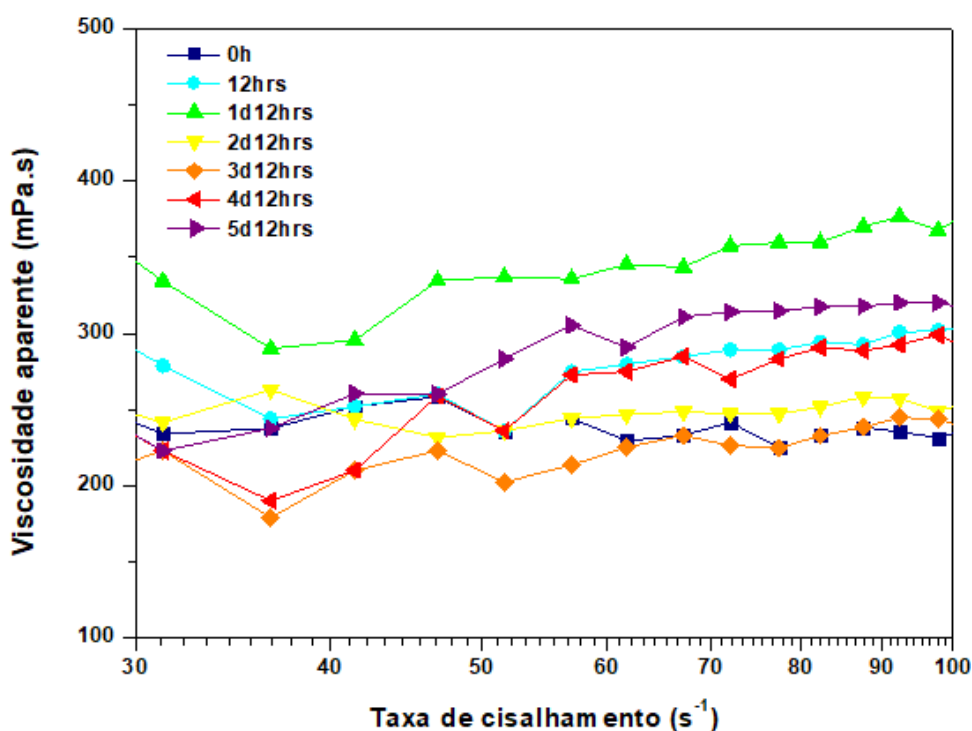


Figura 3.20: Acompanhamento da viscosidade com o passar do tempo da resina pura.

Através desse teste, constata-se que a exposição ao oxigênio não é um dos causadores do elevado acréscimo na viscosidade, tendo em vista que sob condições similares pouca variação se teve na viscosidade da resina pura. O efeito de degradação da resina também não foi percebido, uma vez que não foi observado decréscimo aparente na viscosidade que se manteve entre 200 - 350 mPa.s. Esses dados sugerem que o aumento da viscosidade pode estar associado à introdução do BioS, possivelmente devido à liberação de íons pelo Biosilicato, os quais induzem a reticulação da matriz polimérica.

3.5 Conclusões

Este capítulo abordou a produção das suspensões fotocuráveis de Biosilicato, que serão empregadas na impressão de implantes intraorbitais via DLP. Essas suspensões foram preparadas em moinho de bolas sob diversas condições de conteúdo de sólidos (30, 40 e 50%vol) e teor de dispersante BYK (0, 0,1, 1, 2,5 e 5%vol). Avaliando também a presença de polímero secundário (Etileno glicol – 0, 1, 2,5, 5 e 7,5%vol) na condição com teor ótimo de sólido. As análises foram conduzidas por meio de testes de viscosidade, sendo conferido a evolução da sedimentação da suspensão ao longo dos dias. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser destacadas:

- A suspensão de 30% sólido foi a única que apresentou viscosidade dentro da faixa ideal. A composição com 40% se mostrou levemente superior a este limite, enquanto a de 50% ficou bem acima.
- A presença do Disperbyk 111 possibilitou a queda da viscosidade com o aumento da sua quantidade em suspensão, evidenciando ainda a tendência de afinamento por cisalhamento das composições com menos partículas (30 e 40%). Sob condição máxima de sólidos (50%), este padrão se mostrou mais turbulento, exibindo uma tendência de espessamento por cisalhamento, onde a condição mínima de viscosidade foi vista com 2,5% de BYK111, valores superiores intensificaram a viscosidade em virtude a fenômenos de emaranhamento e formação de pontes poliméricas.
- A adição de etileno glicol em pequenas quantidades (1 e 2%) possibilitou uma minimização da viscosidade, ao passo que valores acima impactaram negativamente na viscosidade das suspensões fotossensíveis contendo 40% de sólidos.
- No que tange a estabilidade das suspensões produzidas, estas se mostraram estável ao longo dos dias, sem sedimentação evidente. Contudo, este fenômeno ocorreu concomitantemente com uma elevação gradual da viscosidade. Tal condição foi atribuída à adição do Biosilicato, que pode de alguma maneira ter reagido com a resina polimérica. Os resultados de viscosidade indicaram que o tempo de trabalho da suspensão contendo BioS é de 12h. Após 12h, a mesma deve ser descartada.

CAPÍTULO 4 – IMPRESSÃO DO IMPLANTES INTRAORBITAIS VIA PROCESSAMENTO DIGITAL DE LUZ (DLP)

4.1 Introdução

Um ponto chave no desenvolvimento dos materiais é o seu processamento, pois decorre da grande influência e capacidade deste afetar fortemente a microestrutura do material e, conseqüentemente, as propriedades do mesmo. Desse modo, uma maneira de criar novos materiais ou aprimorar o desempenho dos já existentes, consiste no desenvolvimento de novas técnicas de processamento para estes materiais.

No início da década de 80, uma nova técnica disruptiva emergiu revolucionando o modo de produção convencional, que antes era pautado no emprego de moldes e usinagem até então. Sendo desenvolvida através da múltipla deposição de material, ocorrendo camada por camada, obedecendo um modelo digital projetado tridimensionalmente. A tecnologia da manufatura aditiva (MA), também denominada popularmente como impressão 3D, foi elaborada inicialmente para dar corpo sólido à pequenas peças e protótipos (LI et al., 2020).

A flexibilidade de design, a possibilidade de personalização sob demanda e o potencial de inovação tornaram a manufatura aditiva (MA) uma técnica amplamente adotada, com avanços significativos em curto prazo. Além disso, sua contribuição à sustentabilidade é um ponto a se frisar, por meio da otimização de peças e redução de desperdício de material. Diversos setores industriais, como os segmentos aeroespacial (MADHAVADAS et al., 2022), automobilístico (NYAMEKYE et al., 2023), alimentício (SHARMA et al., 2024), bens de consumo (BOGERS, HADAR, e BILBERG, 2016), construção (BAQERSHAHI, AYAS e GHAFOORI, 2024)], educação (KANDIKJAN et al., 2022), eletrônica (ZHANG et al., 2023), biomédico (LI et al., 2020; KOUHI et al., 2024) e farmacêutico (RAHMAN et al., 2024), vêm incorporando a MA na produção de larga escala ou peças de grande porte. Esse movimento é refletido na expansão do mercado, avaliado em US\$ 13,89 bilhões em 2021, com projeção de atingir US\$ 76,20 bilhões até 2030, a uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 20,9% entre 2022 e 2030 (LI et al., 2020).

O processo DLP é um viés de fotopolimerização em cuba bastante atrativo, em virtude da consolidação de peças em pequena escala com um alto grau de detalhismo. Para que a obtenção desse impresso ocorra adequadamente, é necessário o controle do

processo de fotocura desencadeado pela cura provocada pela presença da luz UV, promovido por uma correta adequação de parâmetros de impressão.

Contudo, um ponto crítico no desenvolvimento deste tipo de impressão está na queima desse material. Para haver a consolidação do produto final, tratamentos térmicos com condições controladas são realizados, sendo o *debinding* responsável pela remoção de todo e qualquer componente não-cerâmico e posteriormente a obtenção do corpo cerâmico densificado fica a cargo do processo de sinterização. A problemática desse processo reside justamente no grande volume de resina polimérica utilizada na impressão e que deve ser retirada durante a queima, demandando processos extremamente lentos e prolongados, realizados sob taxas bastante reduzidas, para a remoção total do constituinte orgânico, sem alterar a integridade do produto impresso.

4.2 Revisão bibliográfica

4.2.1 Processamento digital de luz (DLP) e sua origem

Antes do surgimento das primeiras técnicas de manufatura aditiva (MA), duas áreas tecnológicas foram fundamentais para seu desenvolvimento: a fotoescultura e a topografia (PRINZ, ATWOOD e AUBIN, 1997). A fotoescultura, introduzida por François Willème em 1860 (SOBIESZEK, 1980), visava reproduzir tridimensionalmente objetos ou seres vivos com alta fidelidade, utilizando fotografias tiradas de múltiplas posições ao redor do sujeito para criar esculturas em materiais como madeira, metal ou pedra. Já a topografia, iniciada por Blantner em 1890 (BLANTNER, 1892), se concentrava no levantamento preciso do relevo e contornos de superfícies, empregando moldes para gerar mapas em relevo. Com o tempo, essas áreas evoluíram separadamente até serem combinadas por Morioka (ISAO, 1935; ISAO, 1944), que desenvolveu um processo híbrido baseado em curvas de nível geradas por luz estruturada, um avanço crucial para a evolução das tecnologias de AM.

Nas décadas de 1960 e 1970, surgiram as primeiras técnicas modernas de manufatura aditiva, com destaque para a fotopolimerização em cuba (VPP). Esse processo envolve a polimerização de materiais fotossensíveis por meio de luz, promovendo reticulação e crescimento de cadeias moleculares (HWANG et al., 2017). Em 1981, Kodama desenvolveu o primeiro sistema de VPP para prototipagem rápida, utilizando diferentes estruturas para solidificar peças de poliéster (KODAMA, 1981).

Paralelamente, Herbert (HERBERT, 1982) criou um sistema que direcionava um feixe de laser UV com um espelho montado em um plotter X-Y para solidificar camadas de fotopolímero.

O interesse por MA cresceu exponencialmente nas décadas de 1980 e 1990, com aumento significativo no número de patentes e publicações. Um marco importante foi o registro da estereolitografia. A estereolitografia (SLA) foi o primeiro modo de impressão 3D baseado em fotopolimerização (ZHANG et al., 2019), basicamente seu funcionamento consiste na cura de um ponto único da resina ou tanque de monômero mediante a exposição da luz UV através da movimentação de um feixe de laser, que segue a trajetória respectiva a seção transversal da camada. Tal técnica foi patenteada em 1986 por Charles Hull (HULL, 1986), dando embasamento para o desenvolvimento de novas abordagens, voltadas à superação de suas limitações, como custo elevado e lentidão operacional devido ao movimento em três eixos.

Uma dessas alternativas é a fotopolimerização em cuba com uso de display de cristal líquido (LCD). Nesse método, uma matriz de LEDs UV emite luz que é modulada por uma tela LCD, funcionando como máscara para curar camadas inteiras do material fotossensível de uma só vez. Essa solução permitiu reduzir a complexidade mecânica e o custo do equipamento. No entanto, ainda apresenta limitações técnicas, como baixa eficiência óptica, grandes tamanhos de pixel, baixo contraste e velocidade de comutação reduzida (PARAL et al., 2025; ZHOU e CHEN, 2010).

Surge então o processamento digital de luz (DLP), um subtipo de polimerização em cuba derivado da estereolitografia. A diferença entre eles advém do modo de exposição da luz, que ocorre mediante o uso de dispositivos de microespelhos digital (DMD), realizando a exibição de um padrão 2D pixelados promovendo a cura de todo o espaço de trabalho x/y, com maior qualidade e menor tempo de exposição, diferindo da cura ponto a ponto promovido pela escrita dinâmica do laser condensado no SLA (BOGERS, HADAR e BILBERG, 2016).

A tecnologia DLP utiliza um arranjo de milhões de espelhos controlados por computador, que projetam luz por meio de uma máscara digital. Cada espelho pode alternar rapidamente entre os estados ligado e desligado, direcionando a luz com alta precisão, milhares de vezes por segundo como tempos de comutação. Isso permite a projeção de uma camada inteira por vez, reduzindo significativamente o tempo de

impressão e possibilitando velocidades de até 150 mm/h. Além disso, a variação na intensidade da luz permite criar padrões em escala de cinza, viabilizando a customização das peças com reticulação não homogênea. A alta precisão do DLP é resultado da elevada resolução óptica, alcançada por ajustes no sistema de lentes e no plano de projeção, permitindo impressões em escala micrométrica. A resolução também é influenciada pelo comprimento de onda da luz utilizada, sendo comum o uso de 405 nm para maior definição. (ZHANG et al., 2019; LI et al., 2023; ANDREU et al., 2021; HOSSEINABADI et al., 2023).

O processo DLP pode ser classificado em dois tipos baseado no movimento do eixo z: de cima para baixo (*top-down*) ou de baixo para cima (*bottom-up*). No modo *top-down*, com a cuba preenchida com a suspensão cerâmica, tem-se a descida da plataforma dentro do banho até uma distância referente a espessura da camada, então tem-se a projeção da imagem por cima, curando a seção transversal referida da camada. A plataforma é novamente imersa, permitindo que a camada já curada seja recoberta com uma nova porção da suspensão cerâmica. Em seguida, ocorre a cura da próxima camada. Esse processo se repete sucessivamente até a formação completa da peça. O *bottom-up*, ocorre através da imersão da plataforma até próximo do fundo da cuba, deixando apenas a espessura da camada de distância restante, a projeção nesse caso ocorre por baixo, e é necessário um fundo transparente antiaderente para permitir a cura da camada, após isso a plataforma sobe, cobrindo o fundo com a suspensão cerâmica, possibilitando a repetição do processo até a finalização do protótipo (LI et al., 2023; SANTOLIVUDDO, COLOMBO e ORTONA, 2019; HUSSAIN et al., 2024). A Figura 4.1 ilustra o funcionamento da impressora nos diferentes modos.

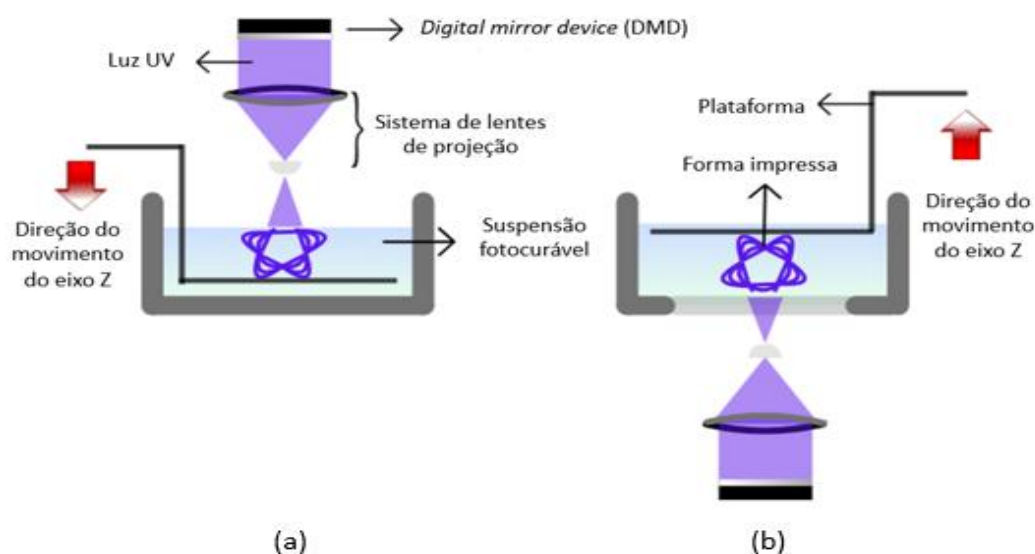


Figura 4.1: Diferentes configurações de impressão 3D: (a) *top-down* e (b) *bottom-up*.
Fonte: Autoria própria

A escolha entre as configurações *top-down* e *bottom-up* é essencial para garantir a eficiência da impressão DLP, exigindo uma avaliação criteriosa dos benefícios e desafios de cada uma. O modo *bottom-up* apresenta uso reduzido de resina fotossensível e ausência de contato com oxigênio, resultando em peças detalhadas e precisas, com camadas bem definidas e espessura constante. O maior obstáculo na impressão *bottom-up* reside no momento em que a camada recém-curada se desprende do fundo do tanque. Devido a esse movimento, tensões podem ser introduzidas no material impresso, além de defeitos como delaminação que podem ser agravados pelo efeito da gravidade e pelo movimento da suspensão cerâmica. Outro ponto que pode ser mencionado está ligado à redução da intensidade luminosa fornecida devido à necessidade de passagem por um substrato transparente. Já o modo *top-down* apresenta desafios como a necessidade de manter o objeto constantemente coberto com resina, o que, aliado ao contato com oxigênio, pode inibir as reações de cura e exigir tempos de exposição mais longos, afetando a precisão das peças. No entanto, como as peças estão apoiadas na plataforma, tensões residuais e a necessidade de apoio estão presentes em menor grau. Atenuações na intensidade luminosa fornecida também são minimizadas pela incidência direta de luz na resina. Vale ressaltar que esse modelo exige um sistema de recobrimento dedicado, permitindo trabalhar com materiais com maior viscosidade, mas usualmente

sendo equipamentos mais custosos (LI et al., 2021; SANTOLIVUDDO, COLOMBO e ORTONA, 2019; HUSSAIN et al., 2024).

A técnica de DLP tem sido experimentada em diversas componentes: adsorventes (ZHANG et al., 2020), materiais superhidrofóbicos (KAUR, MARMUR e MAGDASSI, 2020), piezoelétricos (LIU et al., 2023), sensores (ZHU et al., 2023), eletrodos (QI et al., 2023), trocadores de calor (OH et al., 2023), jóias (ZAREK et al., 2016). Todavia, um destino de grande relevância que tem feito uso das pequenas estruturas produzidas com alto poder de precisão e resolução do DLP são os biomateriais (XIONG et al., 2024). Isso deriva da possibilidade de obtenção de um implante sob medida, desenhado para resolver o problema de cada paciente em particular, sendo isso possível graças ao alto grau de exatidão dessa metodologia. Tendo isso em mente, a impressão de materiais com competência para ser aplicado se torna bastante viável, os materiais bioativos são conhecidos candidatos clínicos para este uso, em virtude das reações físico-químicas complexas sofridas por estes materiais em meios fisiológicos, resultando na formação de um revestimento de hidroxiapatita carbonatada na superfície do implante e culminando na proliferação e crescimento ósseo (ORÉFICE, PEREIRA e MANSUR, 2006). Onde, vidros bioativos e cerâmicas de fosfatos de cálcio emergem como as únicas famílias de materiais considerados bioativos.

Por fim, cabe ressaltar, que assim como a estereolitografia (SLA) impulsionou o desenvolvimento de diversas técnicas de fotopolimerização, dentre elas o DLP, o processo de projeção digital de luz (DLP) também passou por importantes modificações, fundamentando novas abordagens de impressão. A primeira grande inovação surgiu em 2015, quando Tumbleston (TUMBLESTON et al., 2015) introduziram a Produção Contínua de Interface Líquida (CLIP). Diferente dos métodos DLP convencionais, que operam em ciclos de cura e movimentação da plataforma, o CLIP permite uma impressão contínua. Isso é possível pela formação de zonas de sucção enquanto a peça é constantemente removida da resina líquida, renovando o material reativo e mantendo uma interface de cura estável. Mais recentemente em 2019, uma nova abordagem foi apresentada por Kelly (KELLY et al., 2019): a litografia axial computadorizada. Neste método, imagens 2D geradas a partir de múltiplos ângulos são projetadas simultaneamente sobre a resina. A sobreposição dessas imagens em

diferentes direções cria uma distribuição de energia capaz de curar seletivamente a estrutura 3D desejada, acelerando ainda mais o processo.

4.2.2 Processo de cura: Efeito de parâmetros e outras variáveis

Para a viabilização do processo DLP de modo satisfatório, a priori se faz necessário a otimização das suspensões cerâmicas utilizadas no processo, elencando as características destoantes como: a elevada taxa de sólidos com nível de viscosidade reduzido, conforme mencionado no capítulo anterior. Como condição posterior, nesse caso estando atrelado ao processo de impressão em si, tem-se o gerenciamento dos parâmetros utilizados na impressão. Tomando que todo o desenvolvimento do processo é desencadeado pela cura provocada pela presença da luz UV, o manejo coerente e adequado dos parâmetros de impressão é crucial para a ocorrência do processo de fotocura e consequente densificação da peça. Uma medida fundamental trata do quão profundo a energia luminosa fornecida consegue alcançar dentro da resina, sendo suficiente para promover a reticulação sendo denominada profundidade de cura (Cd). A equação de Jacob (TOMECKOVA e HALLORAN, 2010; HALLORAN, 2016), a partir da Lei de Beer-Lambert, descrita em (3.1):

$$Cd = Dp \ln (E / Ec) \quad (3.1)$$

exprime o alcance (Cd) de polimerização fornecido por uma energia luminosa (E), onde Ec é a energia crítica e Dp é a sensibilidade da suspensão fotopolimerizável.

Sabe-se que a resina no seu estado bruto, é homogênea e semitransparente permitindo a passagem da luz sem empecilho, embora seja verificada uma atenuação nesse fenômeno à medida que a luz penetra na resina. A atenuação na luz que ocorre está ligada exclusivamente a presença de agentes absorventes presentes, sendo mensurada pela concentração desses agentes e seus coeficientes de extinção. Esse sistema simples se torna complexo com a introdução de partículas cerâmicas em sua constituição. A mistura de partículas cerâmicas submicrométricas ou micrométricas traz um novo caráter heterogêneo ao sistema, que passa a afetar a passagem da luz. Com isso, o comportamento antes ininterrupto encontra nas partículas cerâmicas grandes centro de dispersão da luz, que acaba se espalhando e modificando todo o perfil de cura

antes observado. O comportamento de espalhamento é o responsável pelo aumento de turbidez na suspensão cerâmica, o que acaba resultando numa redução de Cd . Ao passo que amplifica o potencial da largura de cura (Cw), em virtude da maior possibilidade de radiações laterais fornecidas pelo espalhamento, impactando fortemente na precisão dimensional da peça impressa, já que afeta a resolução lateral do impresso (ZAKERI, VIPPOLA e LEVÄNEN, 2020). A figura 4.2 esquematiza a repercussão da presença de partículas cerâmicas no processo de difusão da luz em meio a uma resina.

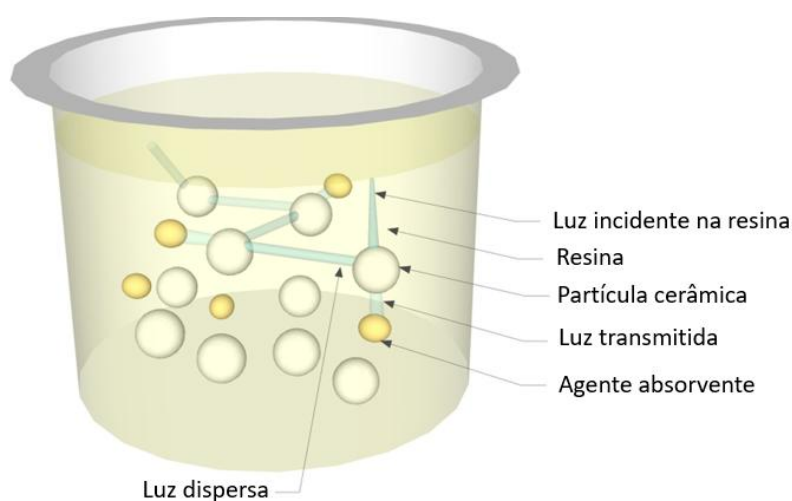


Figura 4.2: Espalhamento e transmitância da luz em meio das partículas de uma suspensão cerâmica. Fonte: ZAKERI, VIPPOLA e LEVÄNEN, 2020 (Editado).

Esse parâmetro depende fortemente da suspensão cerâmica utilizada, com isso o tamanho médio, quantificação das partículas e a relação do índice de refração das partículas com o meio são características relevantes na constituição das suspensões utilizadas e servem como pontos de manejo para o controle e restrição do Cd e Cw em valores pequenos (ZAKERI, VIPPOLA e LEVÄNEN, 2020). Outros pontos que podem ser trabalhados, como o tempo de exposição e a potência luminosa, são parâmetros relacionados à impressão e constituem outros mecanismos de ajuste possíveis. De modo geral, o aumento do tempo de exposição pode resultar em um ganho na profundidade de cura. No entanto, esse incremento pode comprometer a precisão da fabricação, especialmente na direção de construção, devido à ocorrência de cura excessiva (HOFSTETTER et al., 2018).

O ajuste no tamanho da camada se torna imprescindível nesse momento, devido a íntima relação com a profundidade de cura. Uma vez que a profundidade de cura real

tem que ser maior do que a espessura da camada impressa, que normalmente gira em torno de dimensões muito pequena (20–50 μm) para uma única camada, dependendo do sistema óptico empregado no processo DLP. Tal fato decorre da necessidade de garantir adesão suficiente entre as camadas, ou seja, ligação interlaminar (HOFSTETTER et al., 2018; LI et al., 2021). A escolha da espessura coerente faz com que a profundidade de cura seja atingida provocando a cura completa, ocasionando a transformação da resina fotossensível num sólido, sem entrar em qualquer outro modo adverso (subcura ou sobrecura). Aumentar a espessura significa dizer que mais energia absorvida será necessária para consolidar a cura completa de uma única camada, enquanto diminuir a espessura da camada pode provocar uma exposição excessiva, caso o tempo de exposição seja mantido o mesmo que o da camada com maior espessura (JIANG et al., 2023).

Com relação ao pó cerâmico utilizado, a sua presença altera significativamente o processo de difusão da luz dentro de uma resina. Todavia, essa modificação pode acontecer em maior ou menor grau, de acordo com características intrínsecas do pó. A maior presença desse pó, ou seja, o aumento da fração volumétrica de sólido detém um caráter inversamente proporcional com relação a profundidade de cura, uma vez que quanto mais sólidos existirem no meio mais centros dispersivos estarão presentes desempenhando a alteração da rota da luz e conseqüentemente o alcance da luz cai. Outro ponto está relacionado ao tamanho dessas partículas, uma tendência maior em espalhar é observado para partículas finas, que detendo maior área superficial e números de interfaces, e por conta disso acabam impactando mais fortemente a profundidade dessa cura. Em partículas mais grossas, verifica-se que a profundidade de cura alcançada pode ser mais profunda, fato derivado de uma maior fração de luz que tem sua passagem permitida por essas partículas sem experimentar dispersão. Combinado a estas características, salienta-se ainda a magnificação provocada pela variação no índice de refração entre o pó cerâmico e a resina utilizada, uma vez que quanto maior essa diferença mais ampla a ocorrência dos eventos de dispersão, que vem a ocorrer em ângulos maiores de deflexão, culminando numa diminuição da profundidade de cura e ampliação da largura de cura, acentuando um efeito de perda de resolução (JANG, et al., 2019; LIN et al., 2024; GENTRY e HALLORAN, 2015).

No estudo de Jang et al. (2019), foi analisado o impacto da fração volumétrica de sólidos (48–58% em peso) na impressão de zircônia via DLP. Observou-se que o aumento na quantidade de sólidos reduziu significativamente a profundidade de cura, com o valor máximo ($190,24 \pm 1,08 \mu\text{m}$) ocorrendo na menor fração de sólidos e o mínimo ($99,28 \pm 1,27 \mu\text{m}$) na maior.

No estudo de Lin et al. (2024), foi investigado o impacto do tamanho das partículas de nitreto de alumínio (AlN) na profundidade de cura em impressão DLP. Utilizando um teor fixo de 43% em volume de sólidos, verificou-se que partículas maiores ($5 \mu\text{m}$) proporcionaram maior profundidade de cura devido à menor quantidade de centros espalhadores. Com o aumento do tamanho de partículas de 250 nm para $5 \mu\text{m}$, observou-se um crescimento da sensibilidade à profundidade (de $12,8$ para $15,5 \mu\text{m}$) e uma redução da energia crítica (de $11,8$ para $3,9 \text{ mJ/cm}^2$). O estudo também considerou os efeitos da absorvância dos pós e da largura das suspensões.

Por fim, Genry e Halloran (2015) utilizaram diferentes misturas de monômero e diluente para avaliar o efeito do contraste do índice de refração entre resina e pó cerâmico em suspensões fotopolimerizáveis de alumina. Observou-se que um maior contraste do índice de refração diminui a profundidade de cura e aumenta a cura lateral.

Uma abordagem diferente de modificação nas características de cura ocorre mediante ajuste nos parâmetros de impressão. Tanto o tempo de exposição da luz para a consolidação de uma camada, como a quantidade de energia fornecida para a realização dessa ação, são abordagens possíveis de realização desse fato. O aumento desses parâmetros são diretamente proporcionais aos eventos de cura e afetam grandemente a precisão do impresso (BUTLER et al., 2024). Butler investigou parâmetros de impressão na fabricação de *scaffolds* de β -TCP via DLP, variando o tempo de exposição ($1,38$ – $3,5 \text{ s}$) e a intensidade luminosa (40 – $101,52 \text{ mW/cm}^2$) para dois tipos de células unitárias. A melhor precisão foi obtida com maior tempo de exposição e menor intensidade.

4.2.3 Processamento térmico pós-impressão: *Debinding* e sinterização

Consistindo numa técnica de impressão indireta, nesse caso requerendo etapas posteriores para a sua concretização após obtenção da peça a verde, o processo DLP

demanda processos térmicos de queima como estágios finais do seu processamento, girando em torno da eliminação da resina seguido da sinterização da peça.

O primeiro momento queima, conhecido como *debinding*, ocorre com o intuito de deixar o impresso pronto e tornar mais eficaz o processo posterior de queima, promovendo uma união mais eficiente entre as partículas estimuladas pela ausência de interferência de impurezas, principalmente resíduos de carbono. Para isso, tem-se a remoção dos componentes primários do polímero de ligação de uma peça que foram utilizados para construção, mantendo pó ou partículas unidas (LOTFIZAREI et al., 2023). A retirada desse ligante pode ocorrer por diversas abordagens, podendo ocorrer por meio da temperatura (ZHANG et al., 2022), através do uso de solvente (LIM et al., 2024), de modo supercrítica (MOSADEGH et al., 2025) ou de maneira catalítica (CHEN et al., 2024). Embora a adoção da pirólise, *debinding* térmico, seja o mais empregado, em decorrência da sua simplicidade.

A grande dificuldade desse processo reside em permitir a transferência suave desse grande volume de matéria orgânica sem impactar nas partes internas do impresso, para isso taxas de aquecimento significativamente baixa são adotadas, como mecanismos de evitar a formação de defeitos indesejados, como trincas, delaminação ou bolhas (ZHANG et al., 2022; SANTOLIVIDO, CAMEROTA e ORTONA, 2021). De acordo com Zhou (ZHOU et al., 2024), que realizou uma revisão abrangente acerca da remoção térmica para peças complexas produzidas por estereolitografia, como grandes complicadores nessa etapa, tem-se a elevada fração de volumétrica de resinas fotocuráveis que normalmente gira em torno de 50 a 60% do volume da peça; a complexa composição orgânica multicomponente necessária para formulação das suspensões cerâmicas a serem impressas; o alto nível de reticulação após cura, que gera uma acentuada conversão de ligação dupla e incremento do peso molecular; além do requisito de desempenho superior.

De modo geral, o mecanismo típico de desvinculação térmica ocorre em alguns momentos distintos, conforme ilustrado na Figura 4.3. O primeiro estágio, em temperaturas mais baixas (entre 100 e 300 °C), é caracterizada pelo aumento da fluidez do ligante, devido ao seu derretimento e evaporação. Inicialmente, esse processo ocorre de forma superficial e, em seguida, se intensifica internamente, à medida que o ligante e os produtos gasosos resultantes da decomposição térmica migram para a superfície dos

corpos verdes. Essa migração é favorecida pela expansão térmica e pela ação das forças capilares entre as partículas em pó. Esse deslocamento de massa ocasiona a formação de canais interconectados, que funcionam como rotas para a liberação dos voláteis. Contudo, o acúmulo desses gases pode gerar pressões internas elevadas, o que pode resultar na formação de trincas ou rachaduras no material (WANG et al., 2020; ZHOU et al., 2024). O segundo momento, em temperaturas mais altas (entre 300 e 600 °C), corresponde à degradação das redes poliméricas reticuladas. Uma grande quantidade de calor é observada nesse ponto, em virtude intensificando a reação de carbonização do ligante, bem como o CO₂ e os produtos de pirólise de dentro para fora, o que acaba acentuando os defeitos da etapa anterior ou gerando novas rachaduras (WANG et al., 2020; ZHOU et al., 2024).

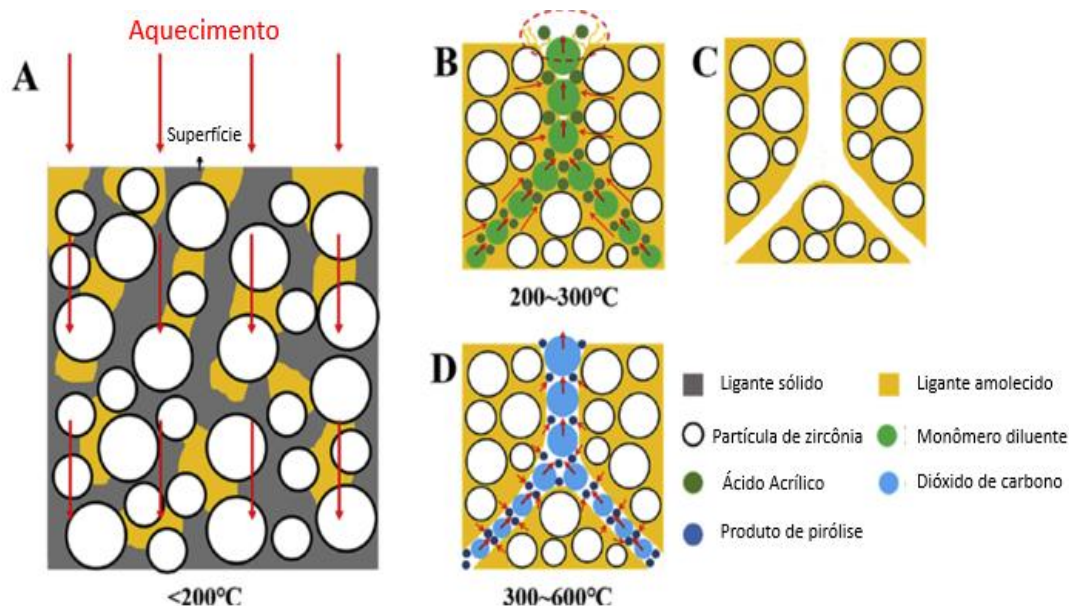


Figura 4.3 : Diagrama esquemático do processo de *debinding* no interior de uma peça a verde: (A) O aquecimento de 0–200 °C provoca o amolecimento do ligante sólido; (B) Ocorrência do *debinding* primário (200-300°C), onde o ligante gaseificado e o gás ácido acrílico se movem de dentro para fora do corpo verde no ligante derretido; (C) Formação de canais interconectados no interior do corpo a verde; (D) Ocorrência do *debinding* secundário (300-600°C), os produtos de pirólise do ligante e do gás CO₂ são descarregados através de canais interconectados. Fonte: Adaptado WANG et al., 2020.

Dessa maneira, o controle preciso dos parâmetros torna-se imprescindível nesta fase do processo DLP, uma vez que ajustes inadequados podem comprometer

significativamente a integridade da impressão. Taxas de aquecimento excessivamente elevadas podem intensificar a geração de produtos da pirólise, resultando em pressões internas exacerbadas que, por sua vez, podem levar ao colapso estrutural da peça impressa. Os efeitos dos parâmetros de queima no *debinding* foi analisado por Dong et al. (2022) que através da estereolitografia LCD, equipamento semelhante ao DLP embora de baixo custo, imprimiram *scaffolds* de biovidro 45S5 porosos, analisando o comportamento de desvinculação de *scaffolds* verdes sob diferentes taxas de aquecimento (0,5 °C/min, 1 °C/min, 2 °C/min). A análises de TG e DTG evidenciaram os momentos no qual a peça sofreriam maiores eventos de perda de massa, sendo as temperaturas 300 °C, 383 °C e 550 °C críticas no processo de *debinding*, podendo afetar a estrutura completa do *scaffold* através do colapso. Taxas mais altas, como 2°C/min e 1°C/min, foram responsáveis pelo colapso dos *scaffolds*, enquanto sob taxas de aquecimento reduzida, 0,5°C/min, forneceram *scaffolds* com integridade mantida. Se tratando do Biosilicato, Elsayed adotou como rota para o *debinding* o seguinte tratamento, 550 °C por 3 h, com uma taxa de aquecimento de 0,2 °C/min.

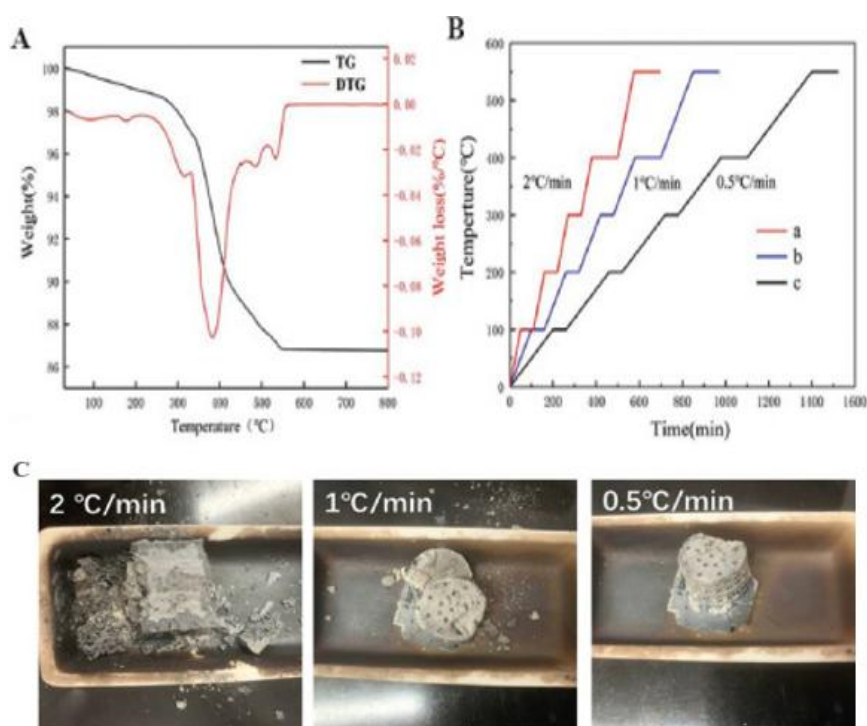


Figura 4.4: Efeito dos parâmetros de queima no processo de *debinding*: (A) Análise de TG e DTG; (B) Diferentes curvas de sinterização e sua comparação entre taxa de aquecimento; (C) *Scaffolds* obtidos pelos diferentes programas de queima e suas morfologias correspondentes. Fonte: Adaptado DONG et al., 2022

Como segunda etapa de queima, com o objetivo de obter um corpo cerâmico robusto e forte, o processo conhecido por sinterização é adotado. Tal tratamento térmico é responsável pela conversão de partículas finas soltas em uma massa sólida através da aplicação de altas temperaturas, sem, no entanto, fundir o material (0,7–0,8 da temperatura de fusão). O princípio por trás dessa ocorrência, está atrelada com a busca pela redução na energia total da superfície do sistema, alcançada à medida que um pó, que detém superfície específica mais alta, se transforma em um componente único constituído de uma superfície específica menor (OU et al., 2014).

Para sua realização diferenças na pressão de massa, concentração de vacância e pressão de vapor são fenômenos necessários para induzir o transporte de material, pautados principalmente pelas diferenças na curvatura da superfície das partículas. Diversos mecanismos podem ser citados, conforme Tabela 4.1 e Figura 4.5, podendo atuar de maneira conjunta no transporte de material. Contudo, o mecanismo dominante é reflexo de variáveis críticas como: o tamanho da partícula, raio do pescoço, temperatura e tempo (KANG, 2004).

Tabela 4.1 - Mecanismos de transporte de material na sinterização. Fonte: KANG, 2004.

Mecanismo de transporte de material	Fonte de Material	Dreno de material	Parâmetro Relacionado
Difusão na rede cristalina	Contorno de grão	Pescoço	Coefficiente de difusão na rede, Dl
Difusão no contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Coefficiente de difusão no contorno de grão, Db
Fluxo viscoso	Volume do grão	Pescoço	Viscosidade, η
Difusão superficial	Superfície do grão	Pescoço	Coefficiente de difusão superficial, Dt
Difusão na rede cristalina	Superfície do grão	Pescoço	Coefficiente de difusão na rede, Dl
Transporte via fase gasosa			
Evaporação/condensação	Superfície do grão	Pescoço	Diferença de pressão de vapor, Δp
Difusão no gás	Superfície do grão	Pescoço	Coefficiente de difusão no gás, Dg

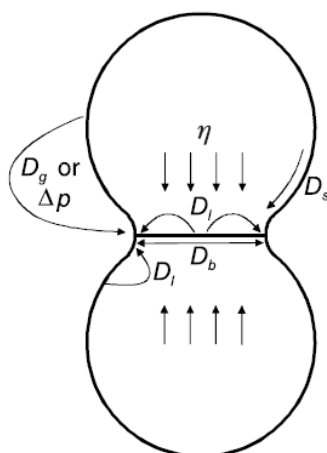


Figura 4.5: Caminhos de transporte de material durante a sinterização. Fonte: KANG, 2004.

Tais mecanismos podem ou não contribuir na contração ou densificação mediante a origem do material transportado. Quando esse transporte ocorre pela superfície, não se insere contração ou densificação alguma, uma vez que a massa se origina e termina na superfície, com isso a distância interpartícula não é reduzida, embora o tamanho do pescoço seja aumentado pela redistribuição do material. Caso ocorra uma diminuição na distância interpartícula, atrelado a um fluxo de material via fluxo viscoso ou pelo transporte de material do contorno de grão via movimento de átomos, certo grau de contração ou densificação será inserido (KANG, 2004).

Duas modalidades principais dão origem a sinterização. No primeiro caso, em meio as altas temperaturas fornecidas, tem-se a formação de uma fase líquida intermediária durante o processamento, sendo denominada sinterização via fase líquida. Contudo, se a sinterização ocorrer na ausência de qualquer líquido, essa é tida como uma sinterização por estado sólido (KANG, 2004; BARSOUM, 2020). A sinterização pode ainda ocorrer por fluxo viscoso, neste caso a densificação completa do compacto pode ser alcançada por um fluxo viscoso da mistura grão-líquido sem que haja qualquer alteração na forma do grão durante a densificação em um volume líquido considerável, sendo comumente visualizada em materiais vítreos (KANG, 2004).

A sinterização via fase líquida possui enorme relevância para o mercado cerâmico, tendo em vista que a maioria é produzido a partir dessa metodologia. Uma discreta quantidade de fase líquida pode ser visualizada, inclusive, em sinterização tomadas

como sendo de estado sólido. Tal abordagem é significativamente mais rápida, além de resultar em uma densificação mais uniforme, oriunda da dissolução de arestas vivas e no rápido rearranjo das partículas sólidas, fruto das forças capilares resultante da presença de um líquido. Entretanto, para que isso ocorra adequadamente o líquido formado deve ter uma solubilidade apreciável para a fase sólida, estando em quantidade suficiente para molhar o sólido e assim possibilitar a transferência de material para longe das áreas de contato. Como estágios desse modelo de sinterização, tem-se primeiro o rearranjo das partículas a partir das forças capilares e do preenchimento dos poros pela fase líquida, que rapidamente alcança o preenchimento de poros mais finos (100% de densificação). A presença das forças capilares é responsável ainda, por num segundo momento, acentuar o potencial químico dos átomos no ponto de contato em relação às áreas que não estão em contato, possibilitando a densificação do produto em decorrência da dissolução de átomos nos pontos de contato e sua reprecipitação longe da área entre as duas partículas. Com isso, uma estrutura rígida é formada, a sinterização em fase líquida cessa e a sinterização em estado sólido entra em vigor (BARSOU, 2020).

No que se refere ao mecanismo de sinterização no estado sólido, no estágio inicial ocorre o coalescimento das partículas, esse fenômeno leva à expansão da área de contato entre partículas e a um aumento da densidade relativa, que atinge valores entre 60% e 65%. Na fase intermediária, a densidade progride de aproximadamente 65% até cerca de 90%, processo esse impulsionado pela difusão de matéria em direção aos longos canais cilíndricos e às vacâncias, esses canais de poros contínuos são oriundos da junção entre as bordas de três grãos vizinhos. Por fim, no estágio final da sinterização, observa-se a formação de poros isolados, os quais tendem a se configurar como inclusões de geometria tetraédrica, localizadas nos vértices onde quatro dodecaedros se encontram (BARSOU, 2020). A figura 4.6 ilustra os estágios da sinterização por estado sólido.

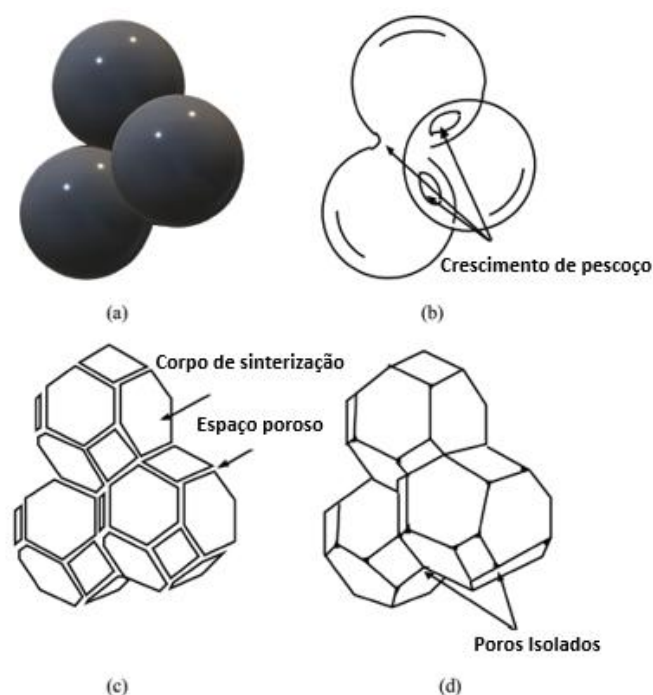


Figura 4.6: Estágios da sinterização: (a) Condição inicial representado por esferas em contato tangencial; (b) Próximo ao final do estágio inicial; as esferas começaram a coalescer, ampliando a região de contato pelo crescimento dos “pescoços”; (c) Estágio intermediário; formação de os grãos canais de poros nas bordas dos grãos em virtude do formato de dodecaedros; (d) Estágio final; o encontro de quatro dodecaedros forma os poros, nos cantos de inclusões tetraédricas. Fonte: BARSOUIM, 2020

A sinterização do Biosilicato foi alvo de estudo de Crovace (2009), que tinha por objetivo desenvolver scaffolds com porosidade superior a 70%. Utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min até alcançar a temperatura de sinterização que variou entre 800 e 1000°C com o intuito de determinar a melhor condição. A faixa de temperatura de 975-1100°C foi destacada, uma vez que esta alcançou a porosidade aparente desejada (<2%). O perfil do comportamento nessa faixa de temperatura é apresentado na Figura 4.7. Onde percebe-se que tempos mais prolongados são necessários para alcançar níveis reduzidos de porosidade sob menores temperaturas de sinterização, sendo o maior valor de densidade visto na amostra queimada a 1075°C. O Biosilicato impresso foi sinterizado no trabalho de Elsayed et al. (2021), sendo empregado também a taxa de aquecimento de 5 °C/min, em duas condições de queima (1000–1100 °C por 1 h). Foi observado após a sinterização a 1000°C a consolidação da peça impressa, embora

numerosos vazios permaneceram, afetando a resistência à compressão, que não excedeu 1 MPa. O aumento para 1100°C não teve efeito acerca das propriedades mecânicas, embora maior densificação tenha ocorrido na estrutura celular.

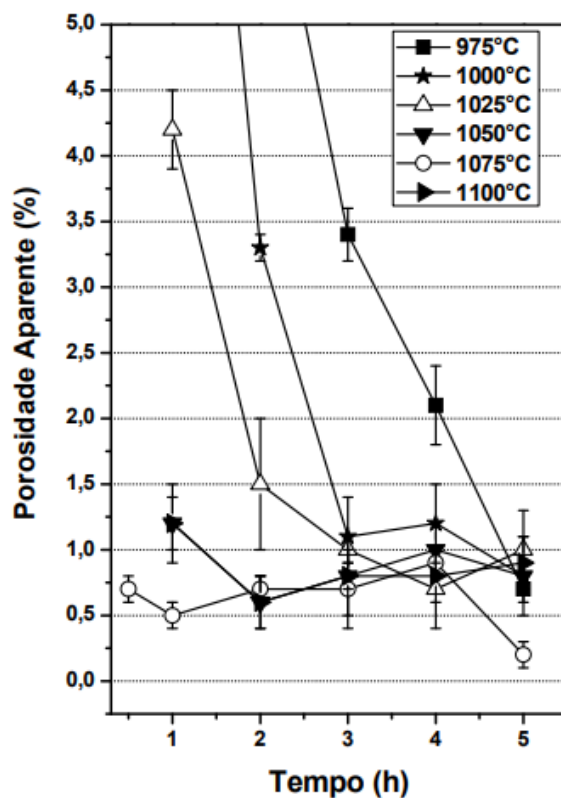


Figura 4.7: Sinterização do Biosilicato: Porosidade aparente (Pap) em função do tempo de permanência (temperatura variando de 975 -1100°C) Fonte: CROVACE, 2009

4.2.4 Estado da arte de impressão de vidro por DLP

A impressão DLP consiste numa técnica extremamente benéfica para a produção de biovidros, uma vez que permite a adequação bastante minuciosa e bem elaborada de uma peça extremamente pequena, sem afetar o biovidro e desencadear reações. Sendo esta condição muito atraente na elaboração de scaffold e implantes baseado nesse material. No entanto, mesmo exibindo imensas vantagens, essa metodologia se encontra pouco relatada na literatura no que tange a impressão de biovidros, o que resulta em inúmeras questões atreladas ao impacto desses parâmetros no processo de impressão desses materiais.

O pontapé inicial foi demonstrado por Tesabivul em 2012 (TESAVIBUL et al., 2012), os quais realizaram a impressão de Bioglass 45S5. Alguns parâmetros

importantes adotados foram: o tamanho de partícula que variou na faixa de 5 – 30 μm , uma carga sólida de 43% em peso, espessura de 25 μm e tempo de exposição de 5 s. O que possibilitou a fabricação de estruturas celulares com densidade relativa de 91% com a presença de microporosidade, sendo os tamanhos de poros da ordem de 500 μm , semelhantes às dimensões dos poros no osso trabecular. Os autores demonstraram a viabilidade desse método como uma rota conveniente para implantes ósseos, devido a adequação da geometria específicas do paciente, podendo ser utilizada em outros biovidros, conforme Figura 4.8.

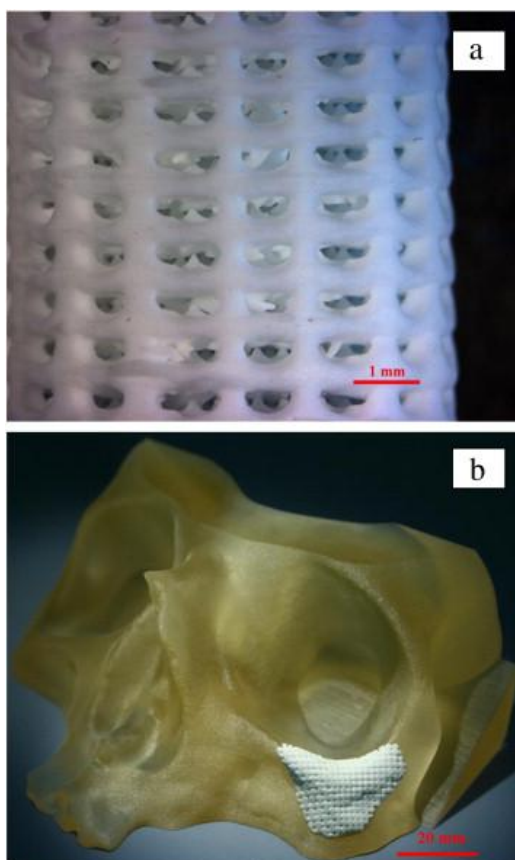


Figura 4.8: Peças de Bioglass® produzidas por DLP: (a) Estrutura celular cilíndrica (scaffold); (b) Implante personalizado. Fonte: TESA VIBUL et al., 2012.

No que tange ao Biosilicato, um único trabalho realizado em 2021 por Elsayed e parceiros (ELSA YED et al., 2021) focaram na obtenção de scaffolds porosos por DLP e escrita direta com tinta (DIW). Os parâmetros utilizados compreendem um teor de sólidos de 55% em peso, uma espessura da camada definida em 50 μm , somado a um tempo de exposição de 4 s/camada. O tratamento das amostras produzidas por DLP,

conforme mencionado anteriormente, foi de 550 °C durante 3 h, com uma taxa de aquecimento de 0,2 °C/min para o debinding, e um processo de sinterização a 1000–1100 °C por 1h, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min comum entre ambas as técnicas. A técnica DIW permitiu a utilização de uma carga sólida maior (55%) se comparada ao DLP, em virtude disso uma porosidade geral de $52 \pm 2\%$ em volume foi observada, resultando numa propriedade de resistência à compressão de 6 MPa. Enquanto no processo DLP, a utilização de carga sólida menor foi necessária em virtude da não reticulação da resina sob maiores quantidades de sólidos. Foi observado para esse meio de obtenção que a resistência à compressão não excedeu 1 MPa, tal ocorrência se deve ao maior percentual de microporos formados, provocado por um contrabalanço insuficiente do fluxo viscoso frente a cristalização, tendo também a baixa densidade de empacotamento certa responsabilidade desse fato. O aumento da temperatura de sinterização de 1000°C para 1100°C possibilitou um maior grau de densificação, embora com relação as propriedades, pouca alteração foi mensurada, o valor aumentou de 0,9 para 1,3 MPa na configuração de formato diamante. A figura 4.9 evidencia a arquitetura impressa em formato diamante e a morfologia superficial das amostras sob diferentes temperaturas de sinterização.

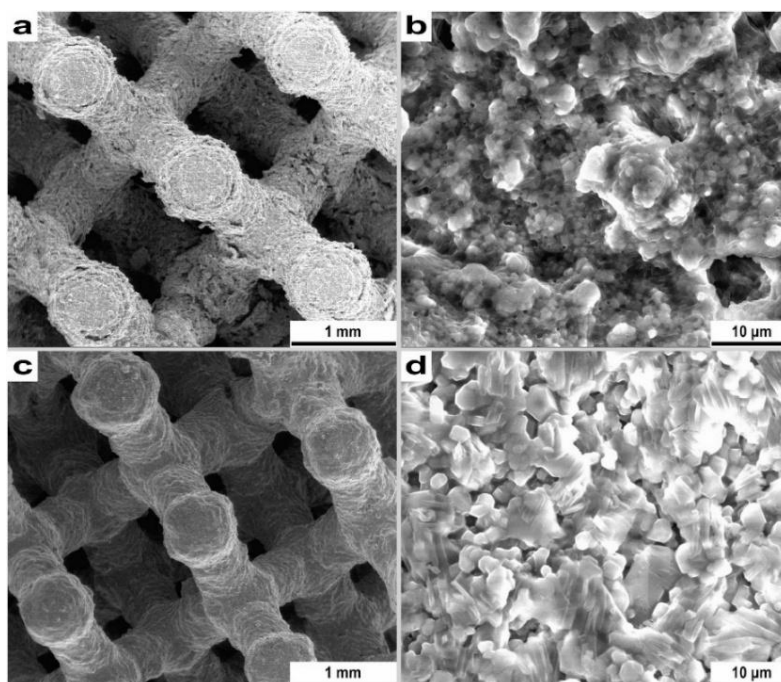


Figura 4.9: Arquitetura diamante e morfologia superficial sob diferentes condições de sinterização: 1000°C/ 1h(a,b) e 1100°C/1h (c,d). Fonte: ELSAYED et al., 2021.

É importante frisar na impressão de estrutura giróides por DLP, tomando o mesmo valor de porosidade (52% em volume) e a mesma temperatura de sinterização de 1000°C, um valor de propriedade seis vezes superiores foi obtido quando comparado a estrutura cúbica impressa por DIW. O impresso no formato giróide pode ser observado na Figura 4.10.

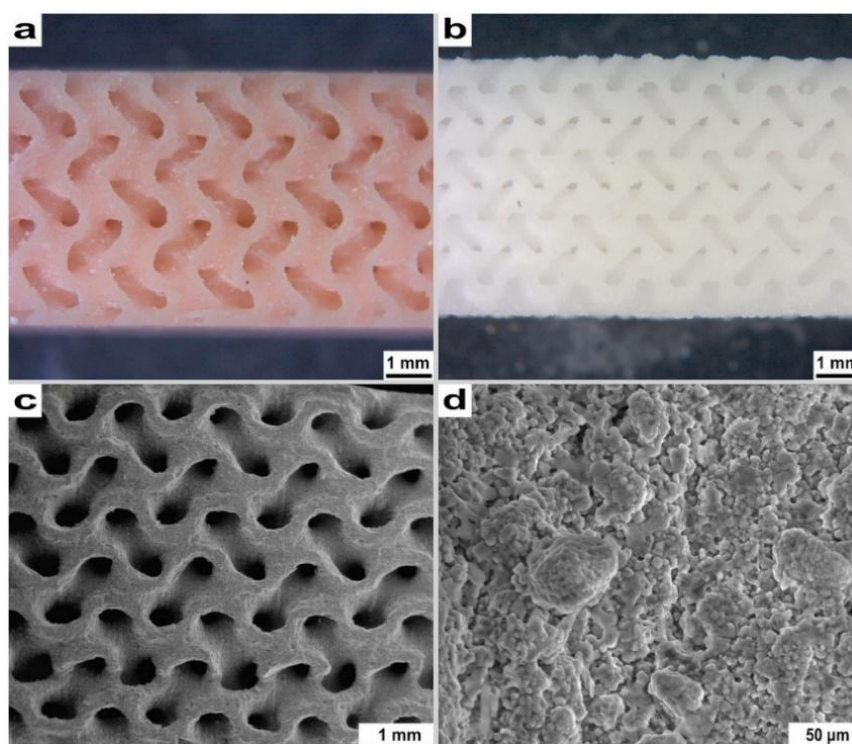


Figura 4.10: Estrutura giróide impressa por DLP: estrutura verde (a), estrutura após sinterização a 1000 °C/1h (b), macroporosidade (c) e morfologia (d) do impresso. Fonte: ELSAYED et al., 2021.

Além dos trabalhos mencionados, a produção de scaffolds por DLP foi realizada para outros vidros, como: wollastonita e dióxido de silício (ELSAIED et al., 2018; SCHMIDT et al., 2018), akermanita (DASAN et al., 2020; KRAXNER et al., 2021), hardystonita (ELSAIED et al., 2020), 47,5B (BAINO et al., 2023; SCHIAVI et al., 2023), oxycarbeto de silício (CARNIERI et al., 2023) e outras composições (ELSAIED et al., 2020b; BAINO et al., 2024). O foco na realização de testes *in vivo* nos produtos impressos foi conduzido em alguns estudos (XU et al., 2020; TIAN et al., 2023; ZHANG et al., 2024).

Ainda se tratando da impressão de vidros, outros âmbitos clínicos se beneficiam dessa rota de produção, como é o caso do setor ortodôntico. No contexto odontológico, a abordagem oferecida pelo processamento digital de luz (DLP) tem se consolidado como uma alternativa promissora aos métodos convencionais de fabricação, sobretudo em aplicações que exigem personalização e precisão. Esses avanços são particularmente relevantes na confecção de coroas, facetas e restaurações, onde se demandam materiais com elevada resistência mecânica, biocompatibilidade, estabilidade química, resistência ao desgaste e aparência natural (BAUMGARTNER et al., 2020; MARSICO et al., 2022). O dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) destaca-se nesse cenário (BAUMGARTNER et al., 2020; MARSICO et al., 2022; ZHOU et al., 2025), porém outros vidros também são relatados (WANG et al., 2023; KIM et al., 2023).

Por fim, em adição aos estudos frisados, que utilizaram materiais vítreos ou vitrocerâmicos como base para impressão via DLP, pesquisas recentes têm explorado a incorporação de vidros bioativos em pequenas proporções a composições cerâmicas específicas, com o objetivo de combinar a elevada bioatividade e a capacidade de degradação acelerada desses vidros com a estabilidade mecânica e estrutural das cerâmicas, visando otimizar o desempenho funcional e biológico na produção de materiais compósitos impressos (GUO et al., 2025; ZHANG et al., 2022; ZHU et al., 2021; ZHANG et al., 2021; HUA et al., 2021; SU et al., 2022; LI et al., 2021; GUO et al., 2024; ZHANG et al., 2024; SOUBELET et al., 2025; BINOBAID et al., 2025; BERGOGLIO et al., 2024; BERGOGLIO et al., 2025).

4.3 Materiais e Métodos

A terceira etapa ocorreu direcionada a obtenção do implante intraorbital, sua confecção através do processo de impressão DLP. Sendo evidenciado o tratamento térmico para consolidação da peça impressa, bem como as caracterizações do produto obtido. A Figura 4.11 resume o passo a passo adotado nessa etapa do processo experimental.

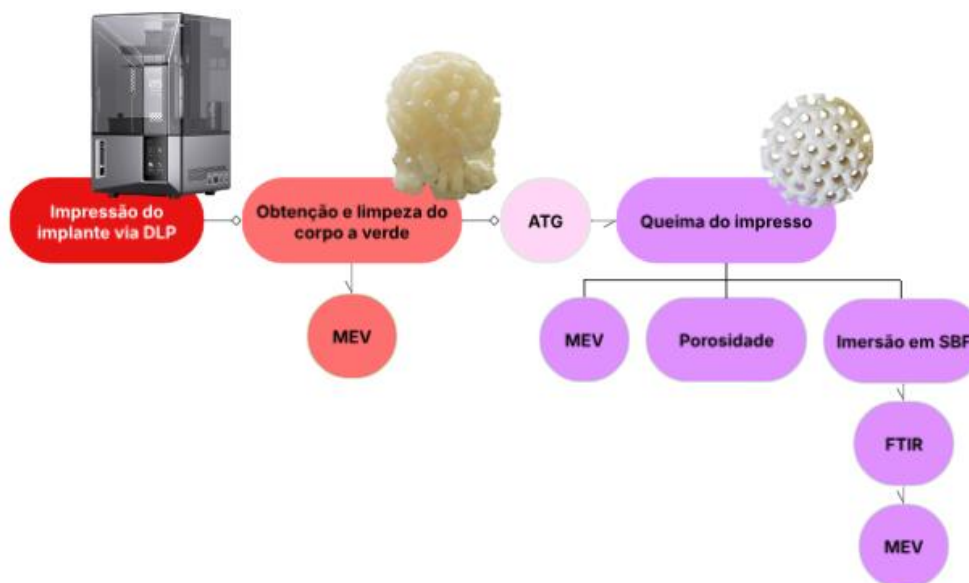


Figura 4.11: Fluxograma da Etapa III: Impressão do implante intraorbital e suas posteriores caracterizações.

4.3.1 Impressão e pós-processamento dos implantes

O implante intraorbital foi produzido utilizando a impressora Elegoo Saturn 4 Ultra, utilizando a suspensão com 40% vol. de BioS com 5% vol de BYK111, conforme designado no capítulo anterior. Para o desenvolvimento das peças foi utilizada uma espessura de $50\mu\text{m}$ e um tempo de exposição de 2,5s. O modelo *Standard Tessellation Language* (STL) estabelecido para a confecção das amostras a verde pode ser observado na Figura 4.12.

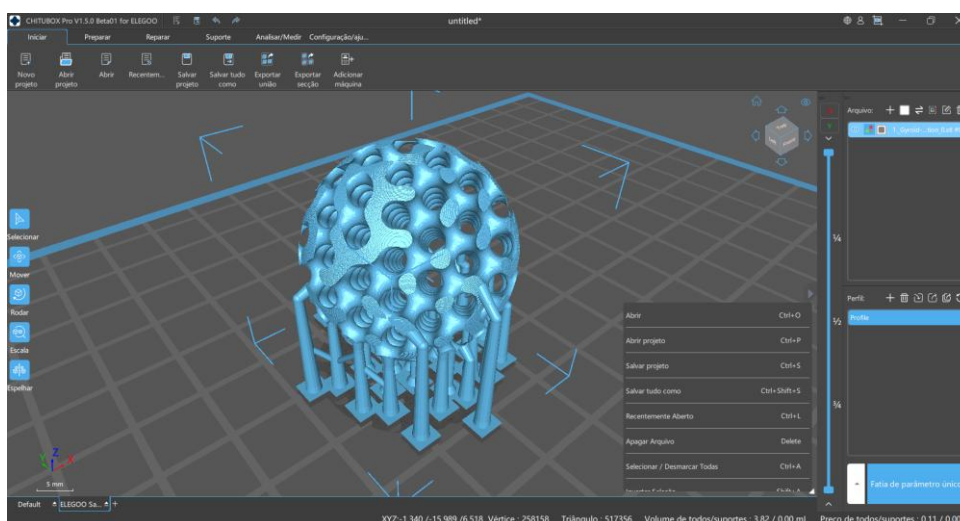


Fig. 4.12: Modelo do implante intraorbital (estrutura com suporte), visualizado no software Chitubox.

O modelo utilizado possuía geometria externa esférica, com 30 mm de diâmetro e estrutura interna do tipo giróide, sendo composta por uma rede tridimensional de canais interconectados vazios, totalizando 30% em volume. Esta geometria foi escolhida por três motivos:

- I. A presença de uma rede de canais vazios interconectados facilita a remoção da resina por pirólise;
- II. Ao ser implantada, este tipo de estrutura permite o crescimento de tecido vascularizado em seu interior, promovendo o ancoramento do implante;
- III. É relatado na literatura que estruturas do tipo giroide possuem uma maior resistência mecânica à compressão quando comparadas a outros tipos de estrutura (mantendo-se a macroporosidade constante).

Durante a impressão do implante, também foram impressas pastilhas quadradas com 1 cm de lado, para serem utilizadas no ensaio de bioatividade. Após o processo de impressão, as amostras impressas foram lavadas em álcool isopropílico em ultrassom, sendo secas a temperatura ambiente.

Para definir a melhor estratégia para o procedimento de *debinding* e sinterização das próteses, foram coletadas amostras do material impresso, que foram submetidas a análises termogravimétricas, com o intuito de verificar os principais eventos de decomposição térmica nas amostras a verde. Estes ensaios ocorreram no equipamento de análise térmica (Netzsch STA 409) do CCDM/UFSCar. Foram utilizados cadinhos de platina (amostra e referência), com taxa de aquecimento de 5°C/min numa atmosfera de ar sintético, alvejando a condição ótimo de trabalho a partir da temperatura ambiente até 1000°C. O protocolo formulado mediante os resultados da análise termogravimétrica pode ser acompanhado na Tabela 4.2 e na Figura 4.13, resultando num processo de queima de aproximadamente 54hrs.

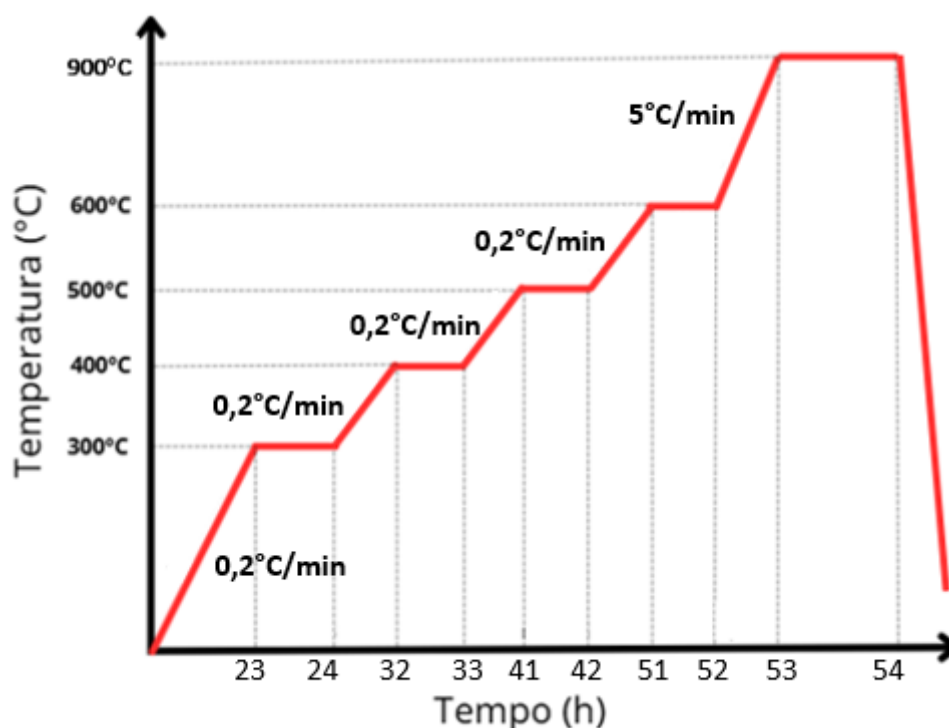


Figura 4.13: Estágios de queima das amostras impressas

Tabela 4.2 – Protocolo de queima (*debinding* e sinterização) das amostras impressas

Etapas	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Patamar (h)
<i>Debinding</i>	30 - 300	0,2	-
	300	-	1
	300 - 400	0,2	-
	400	-	1
	400-500	0,2	-
	500	-	1
	500-600	0,2	-
	600	-	1
Sinterização	600-900	5	-
	900	-	2

4.3.2 Caracterização dos impressos biocerâmicos

4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostra de pilares de sustentação e pastilhas após imersão em SBF foram recobertas com ouro para a realização da caracterização. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN MIRA, do Laboratório de Caracterização

Estrutural (LCE) da UFSCar. A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi adotada para a realização de diversas análises como:

- Observação do comportamento de adesão entre as camadas após o processo de impressão (corpo verde);
- Obtenção de imagens para mensurar as camadas impressas;
- Análise dos efeitos do processo de sinterização no material após a queima;
- Obtenção de imagens para estimar a microporosidade das amostras sinterizadas;
- Observação das características morfológicas das superfícies das pastilhas e acompanhando a evolução da camada HCA formada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), após imersão de pastilhas de vidro na solução de SBF-K9 pelos períodos de 0 a 168 horas.

4.3.2.2 Microporosidade

A microporosidade obtida neste trabalho é resultado dos estágios finais de sinterização. A determinação dessa microporosidade foi determinada através da análise de imagens da superfície transversal das amostras sinterizadas levadas ao MEV.

O tratamento das imagens resultou na obtenção de negativos das imagens originais. Neste processo, através do *threshold* binário, a região inerente ao Biosilicato é destacada e as regiões contendo a porosidade são evidenciadas, a área correspondente ao Biosilicato se torna branca enquanto a região com poros mante-se preta. O processo inverso também foi adotado (*threshold* binário inverso), onde a região destacada nesse caso se torna a região porosa, assim a região da superfície das partículas de Biosilicato se tornam pretas e a região de limite entre elas torna-se branca, referente a microporosidade da amostra. A figura 4.14 esquematiza o tratamento realizado nas imagens obtidas pelo MEV.

O programa utilizado para a realização das análises das imagens foi o Image-J, que é capaz de contar os pixels branco e pixels preto da imagem, permitindo a mensurar a área ocupada por pixels brancos com relação ao todo, evidenciando a propriedade desejada. A estimativa da microporosidade foi feita a partir de 10 imagens.

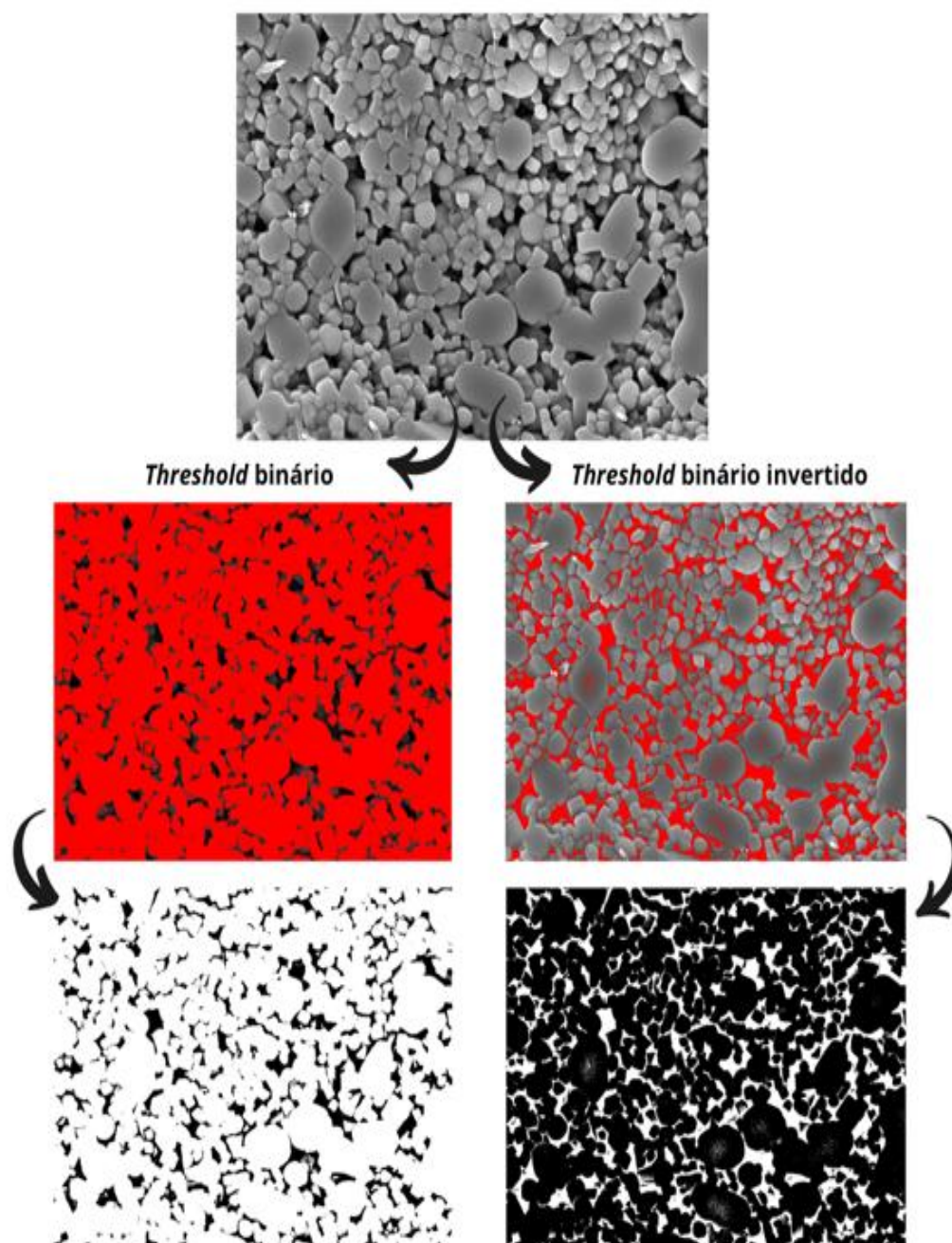


Figura 4.14: Exemplo do tratamento realizado nas imagens obtidas do MEV através do software Image-J para a determinação da microporosidade.

4.3.2.3 Ensaio de Bioatividade (SBF-K9)

Os testes de bioatividade *in vitro* ocorreram envolvendo a imersão de pastilhas em “*Simulated Body Fluid*” (SBF-K9), baseando-se na proposta desenvolvida por Kokubo (KOKUBO e KUSHITANI, 1990). Esse ensaio permite inferir a respeito da

velocidade de formação da camada de HCA na superfície do material bioativo que está em contato com a solução SBF-K9, que simula as condições dos fluidos corpóreos, contendo determinados íons em concentrações muito semelhantes às encontradas no plasma sanguíneo.

A preparação da solução SBF-K9 para os testes de bioatividade é um processo bastante delicado, requerendo o prosseguimento de uma sequência rigorosa. Tal metodologia deve ser seguido caso contrário pode-se ter a precipitação de sais na solução, o que a inutilizaria, inviabilizando seu uso. Os passos tomados na preparação desta solução foram:

1. Limpeza dos frascos e utensílios utilizando, na seguinte sequência: Solução de ácido clorídrico 1N (HCl) - Detergente neutro - Água deionizada. Após a lavagem, proceder com a secagem em estufa;
2. A preparação da solução se inicia, adicionando 500 mL de água deionizada em béquer de 1L e cobrir com vidro de relógio;
3. Inicia-se a adição dos reagentes na água, que deve se encontrar sob agitação constante com auxílio de um agitador magnético. Os reagentes entram um a um, seguindo a ordem disposta na Tabela 4.3, onde o próximo reagente só poderá entrar em solução, apenas quando o reagente anterior se encontrar totalmente dissolvido;
4. Realiza-se então o ajuste na temperatura e no pH. A solução é aquecida até 36,5°C. Em seguida, ajustar o pH para 7,25, adicionando lentamente pequenas quantidades de solução de HCl 1N, com monitoramento constante. Após o ajuste, remover o eletrodo de pH e adicionar a água deionizada utilizada na lavagem dos utensílios ao béquer;
5. Após o resfriamento da solução à temperatura ambiente, ocorre a sua transferência para um balão volumétrico de 1 litro, adicionando na sequência a água utilizada na lavagem do béquer;
6. Realiza-se o ajuste do volume total da solução para 1L, adicionando-se água deionizada.
7. Por fim, transfere-se a solução preparada em frasco de polietileno ou polipropileno, armazenando sob refrigeração entre 5 - 10°C.

Importante: Caso ocorra precipitação na solução durante o seu armazenamento, a solução deve ser descartada.

Tabela 4.3 - Reagentes utilizados na preparação de 1L da solução de SBF-K9

Ordem	Reagentes	Quantidade (g)
1	NaCl	7,996
2	NaHCO ₃	0,35
3	KCl	0,224
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,228
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,305
6	HCl 1N	40 ml (aproximadamente 90% da quantidade total de HCl a ser adicionada)
7	CaCl ₂	0,278
8	Na ₂ SO ₄	0,071
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	6,057

Para a realização dos testes de bioatividade, pastilhas quadradas de BioS impresso, foram desbastadas em lixas de carbetto de silício de grana de 1200, com a utilização de álcool isopropílico. As pastilhas foram limpas com álcool isopropílico absoluto em aparelho ultrassônico. Após secagem, as pastilhas foram amarradas ao meio com fios de nylon de 0,10 mm, devido a espessura bem pequena não foi possível realizar a amarração ao longo da sua região lateral. Em seguida, as amostras foram suspensas no interior de um recipiente de polipropileno (passível de vedação) preenchido com a solução SBF-K9, o volume adotado para cada amostra foi calculado de acordo com a relação área superficial da pastilha/ volume da solução igual a $0,1 \text{ cm}^{-1}$, este valor padrão foi adotado com o intuito de evitar variações excessivas nas velocidades de reação. Para uma melhor simulação das condições fisiológicas, o ensaio é conduzido a uma temperatura controlada de $36,7^\circ\text{C}$ (mesma do corpo humano), utilizando-se um banho termostatizado (Nova Técnica – modelo CT 269), permanecendo por variados tempos em solução (0 - 168hrs). Essa condição permite a avaliação da cinética de formação da hidroxiapatita (HCA) na superfície do material bioativo em contato com a solução SBF-K9. A Figura 4.15 mostra um esquema do modo de realização deste ensaio.

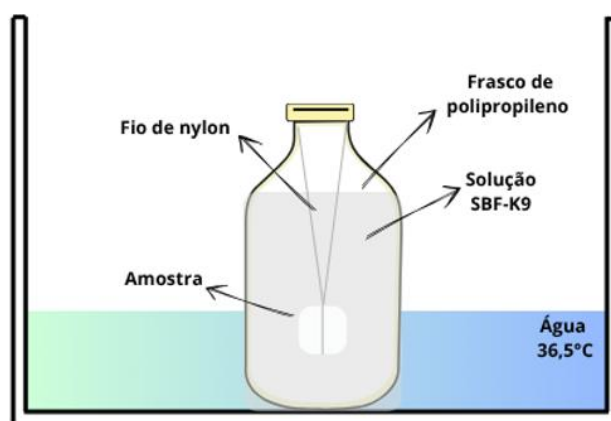


Figura 4.15: Ilustração esquemática do ensaio de bioatividade. Fonte: Adaptado RAVAGNANI, 2003.

Após a realização dos experimentos em diferentes tempos de avaliação, as pastilhas eram mergulhadas em álcool isopropílico, com o objetivo de suspender reações com o fluido e então submetidas a análise Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Tal técnica foi realizada para identificação e acompanhamento das transformações superficiais ocorrida no vidro bioativo após imersão em SBF. As pastilhas foram analisadas pelo equipamento de infravermelho Perkin Elmer, modelo Spectrum GX-DE.

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Impressão do implante intraorbital: amostra à verde

A figura 4.16 exibe a estrutura do implante intraorbital impresso à verde.



Figura 4.16: Implante intraorbital de Biosilicato impresso

Conforme evidenciado na imagem, a impressão do implante orbital foi realizada com sucesso, mesmo com a utilização de uma suspensão com viscosidade superior ao limite normalmente recomendado para o processo DLP. Notavelmente, nenhum defeito visível foi identificado como consequência dessa condição, como delaminação entre camadas ou outras falhas de impressão, indicando que o processo ocorreu de forma estável e eficiente.

Após a etapa de limpeza, foi possível verificar que, mesmo no estado “à verde”, ou seja, antes da etapa de sinterização, as estruturas oculares impressas apresentavam resistência mecânica suficiente para manipulação, resultado da rede polimérica formada pela fotopolimerização durante a impressão. A ausência de fragilidade excessiva nesse estágio intermediário possibilitou o manuseio das peças impressas, sem comprometer sua integridade estrutural.

Para aferir o fenômeno de impressão mais profundamente, amostras a verde da estrutura do suporte foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para conferir mais a fundo a qualidade do processo de impressão. A figura 4.17 evidencia a superfície de amostras à verde de BioS impresso.

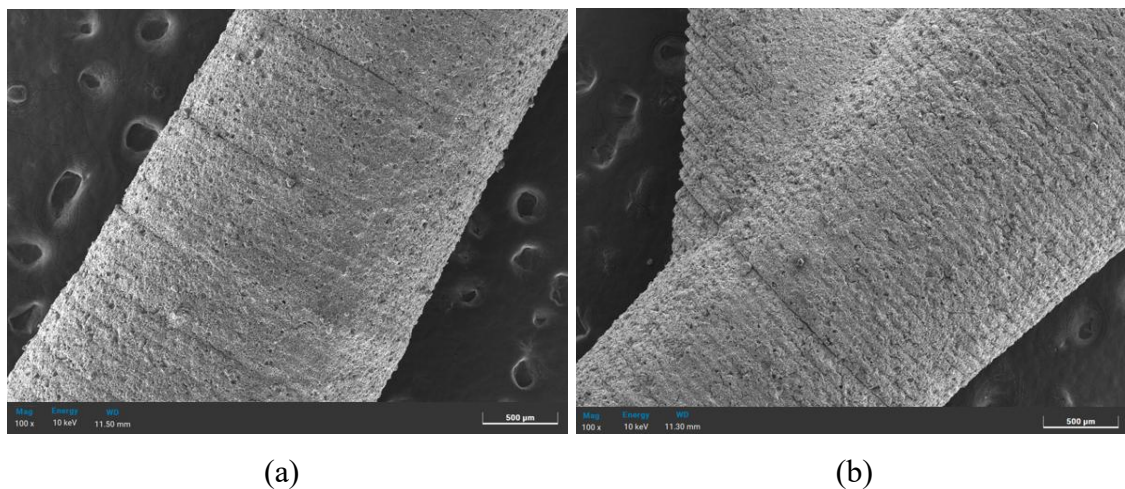


Figura 4.17: Micrografias SEM das superfícies de amostras a verde (a,b).

De modo geral, observa-se que a formação das camadas ocorreu de maneira bem estruturada, com camadas nitidamente definidas e dispostas paralelamente. A adesão entre as camadas foi, em sua maioria, satisfatória, embora se identifiquem, em alguns pontos, pequenas separações intercamadas, possivelmente relacionadas à não uniformidade entre camadas adjacentes, o que pode ter comprometido a coesão local,

ocasionando tal separação (CHEN et al., 2025). É importante destacar que esses defeitos pontuais podem ser potencializados durante o processo de sinterização. Para uma análise mais detalhada, uma ampliação foi realizada na Figura 4.18, evidenciando a disposição das camadas impressas. Essa imagem permitiu a aferição da espessura das camadas e a comparação com o parâmetro estabelecido no processo de impressão.

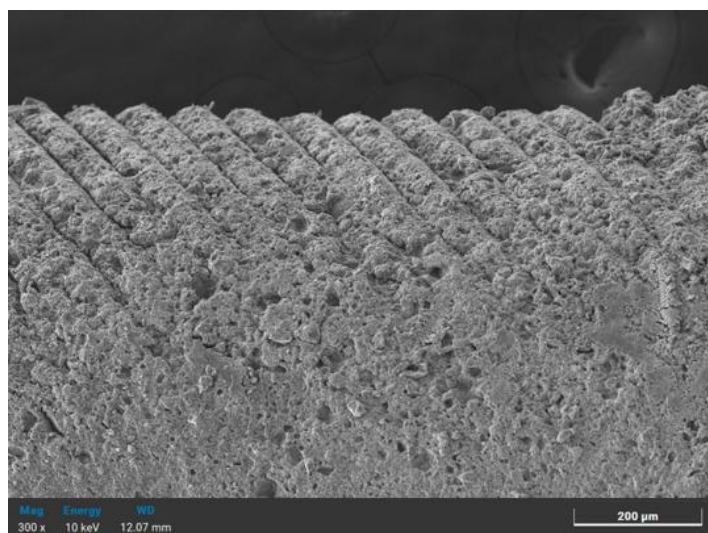


Figura 4.18: Detalhe na disposição das camadas impressas

A análise das imagens permitiu determinar a espessura média das camadas impressas, que foi de aproximadamente $50 \pm 5 \mu\text{m}$. Esse resultado reforça a precisão do processo de impressão e a fidelidade dimensional alcançada pela técnica DLP, confirmando a adequação dos parâmetros adotados durante a fabricação. Com base nas caracterizações realizadas, o próximo passo consistiu no planejamento da etapa de queima do implante intraorbital, visando a consolidação final da estrutura e a eliminação dos componentes orgânicos remanescentes da impressão.

4.4.2 Análise termogravimétrica (ATG)

Com o objetivo de prospectar a melhor rota de queima dos implantes impressos, as amostras foram submetidas a análise termogravimétrica, conforme mencionado no tópico 4.3.1. A figura 4.19 evidencia os principais eventos de perda de massa de um componente impresso de BioS à verde.

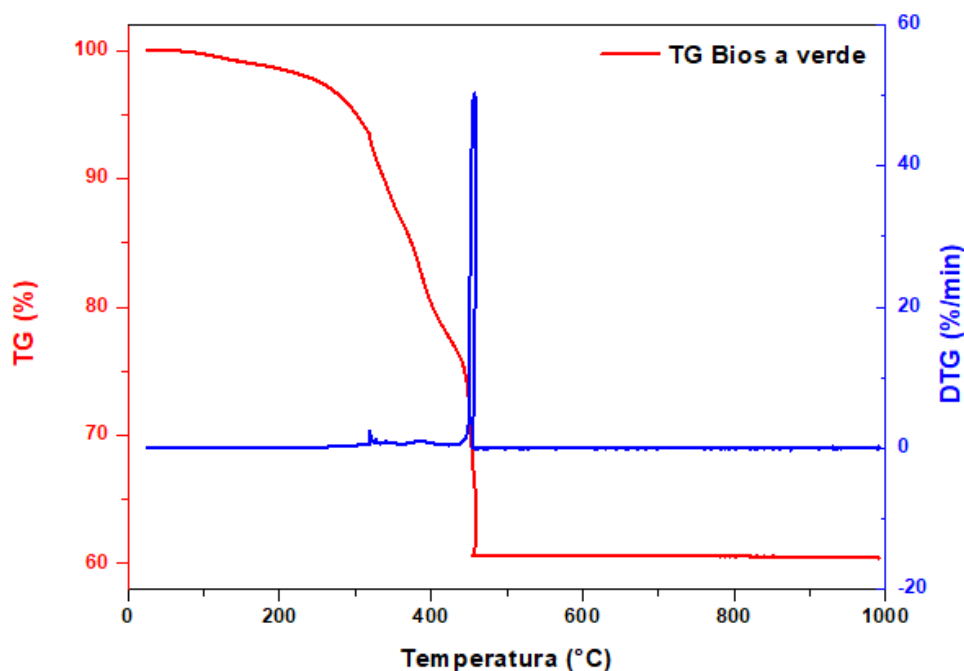


Figura 4.19: Curva TG/DTG do BioS impresso (à verde).

Através da curva TG/DTG do Biosilicato, verifica-se que o estágio inicial de *debinding* (30-300°C) foi pouco marcante, sendo registrado uma perda de massa de apenas 5%. O segundo estágio de *debinding* (300-600°C) possui uma perda mais evidente de massa. Dois picos podem ser visualizados, um primeiro bem pequeno por volta de 320°C e um segundo que ocorre em um pico super evidente por volta de 457°C. Percebe-se ainda, que a perda de massa máxima atinge o seu máximo, antes do fim do intervalo previsto, um pouco antes de 500°C, o que permite especular que o processo de *debinding* foi concluído, tendo em vista a manutenção do valor de massa residual praticamente fixo em 60% de peso.

Este comportamento condiz com outros relatos da literatura, para outros materiais que também foram impressos por DLP (WANG et al., 2020; LIU et al., 2020; PENG et al., 2025). Os eventos observados podem ser elucidados com tais trabalhos que buscaram compreender os fenômenos internos que ocorriam, através de uma caracterização dos mecanismos de decomposição e comportamento de liberação de gás. Liu et al. (2020) ao relizar o *debinding* de partes verdes de Si_3N_4 , observou um perfil de curva semelhante, exibindo uma perda de massa leve nos estágios iniciais sob baixas temperaturas, sendo justificado principalmente pela evaporação de resinas fotocuráveis

não curadas (LIU et al., 2020). Nos estágios iniciais de degradação térmica, de acordo com Wang et al. (2021), o polímero começa a se decompor em resinas fotossensíveis e monômeros diluentes. O ácido acrílico, é um possível produto de baixo ponto de ebulição, capaz de ser produzido pela fusão e decomposição parcial do ligante nessa etapa (WANG et al., 2020). Contudo, o nível baixo de perda de massa nesse momento indica que o grau de estabilidade fornecida pela fotoreticulação da resina foi alto.

Os resultados do segundo momento de *debinding* (300-600°C) correspondente a presença de mais altas temperaturas, condiz com resultados observados por Peng que realizou o *debinding* de partes verdes de vidros de sílica impressos por DLP (PENG et al., 2025). Os fenômenos de degradação da cadeia principal, resultam no maior volume de perda de massa (18,0%), ocorrendo dentro do intervalo de 320°C- 450°C. Justamente no intervalo onde os dois picos se destacam (320 e 457 °C), ocasionando uma liberação massiva de CO e CO₂. Vale ressaltar que, no estudo conduzido por Liu et al. (2020), foi observado um comportamento semelhante acima de 450 °C, onde a perda de massa se estabilizou. Os autores atribuem esse fenômeno à decomposição e subsequente evaporação da maior parte dos polímeros orgânicos presentes nas peças “a verde”, o que corrobora com os resultados discutidos anteriormente neste trabalho.

4.4.3 Impressão do implante intraorbital: amostra sinterizada

Os resultados obtidos por meio da análise térmica TG/DTG foram fundamentais para a definição de um perfil térmico adequado à queima das peças impressas, conforme apresentado no Tópico 4.3.1. A Figura 4.20 ilustra o implante orbital após a queima, realizada segundo a rota térmica previamente planejada.

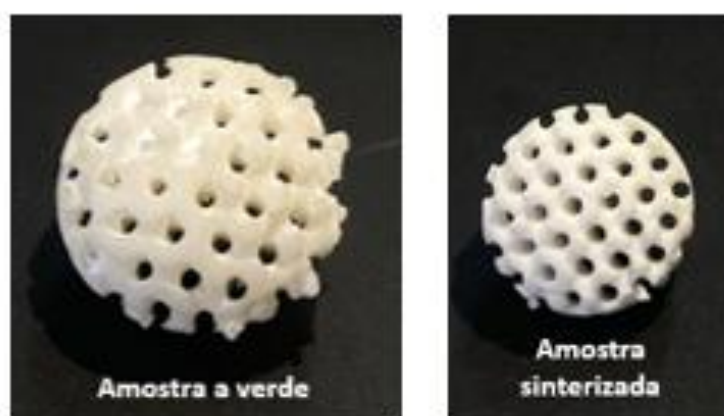


Figura 4.20: Comparativo entre as amostras impressas: antes e após a queima.

Conforme evidenciado na Figura 4.4.5, observa-se a manutenção da integridade da peça após o tratamento térmico, indicando o sucesso da etapa de queima. Nota-se ainda um considerável grau de retração volumétrica, comportamento esperado devido à elevada quantidade de matéria orgânica volatilizada durante o processo, uma vez que a formulação da suspensão utilizada continha apenas 40% em volume de BioS, justificando a significativa perda de massa e consequente retração observada.

Uma das preocupações iniciais era a possível alteração da coloração superficial das peças durante a etapa de queima, em função da remoção dos componentes orgânicos presentes nos corpos "marrons". No entanto, observa-se que não houve escurecimento significativo da superfície após o tratamento térmico. Esse resultado sugere que os materiais orgânicos sofreram degradação oxidativa e evaporação de forma eficiente e relativamente rápida, permitindo que os gases gerados escapassem adequadamente das amostras, minimizando a retenção de carbono residual e, conseqüentemente, evitando o escurecimento da peça (ZHANG et al., 2022). Esse comportamento também está relacionado à escolha adequada da atmosfera de queima, realizada ao ar, o que proporcionou uma atmosfera oxidante adequada para a completa degradação dos compostos orgânicos.

Para conferir os efeitos da sinterização mais profundamente, amostras queimadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 4.21 evidencia a superfície de amostras sinterizadas.

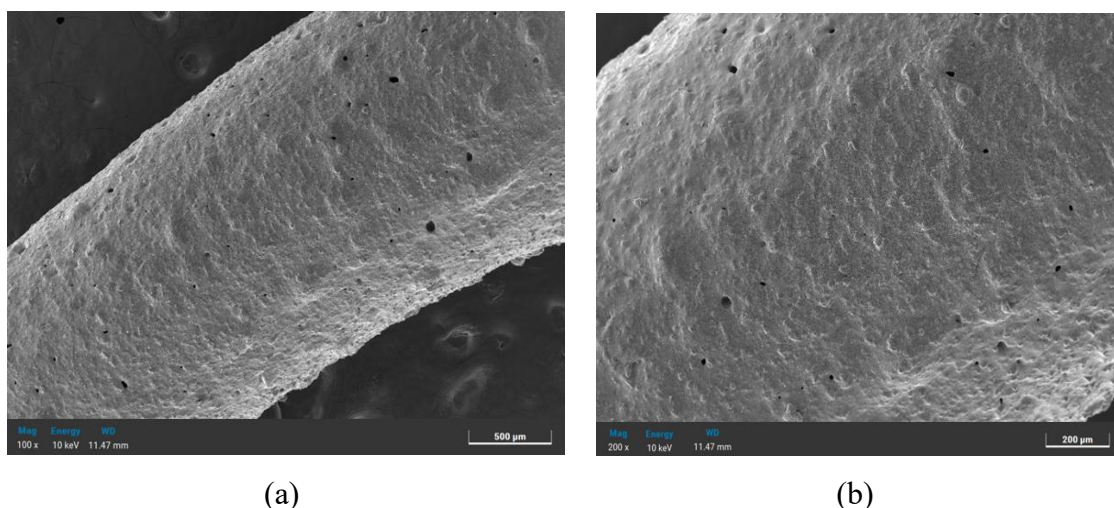


Figura 4.21: Micrografias SEM das superfícies de amostras sinterizadas (a,b).

A superfície das amostras após o processo de queima apresentou características significativamente distintas em relação à observada nas amostras "a verde". Nesse estágio, as camadas previamente definidas tornaram-se praticamente indistinguíveis, resultado da coesão promovida pelo processo de sinterização. Além disso, observa-se a presença de pequenos poros distribuídos ao longo de toda a superfície, embora de forma dispersa e sem concentração localizada, o que pode ser atribuído à liberação de gases durante a queima ou à retração da matriz cerâmica. A partir de uma ampliação da superfície sinterizada observada na Figura 4.22, é possível constatar com maior detalhe os efeitos do processo de sinterização, especialmente no que se refere à evolução microestrutural. Nota-se o crescimento dos cristais, evidenciado pela união entre partículas menores, que se fundem para formar grãos maiores. Além disso, é possível identificar a formação de "pescoços" entre as partículas, característica típica dos momentos de sinterização, indicando o avanço no processo de densificação. Contudo, percebe-se ainda a presença de microporosidade na peça sinterizada.

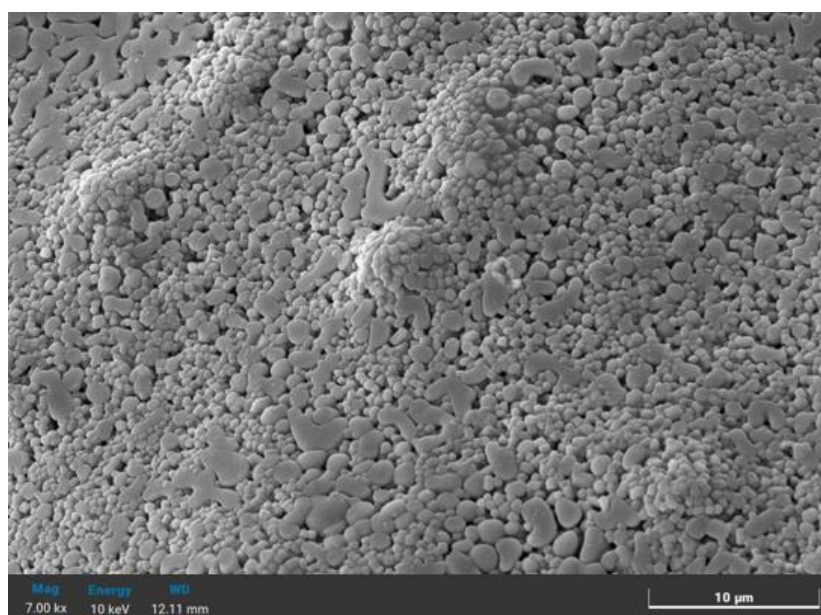


Figura 4.22: Detalhe da superfície sinterizada

Com base na Figura 4.4.7, em conjunto com um conjunto de micrografias complementares, foi realizada uma análise de imagens com o objetivo de quantificar o nível de microporosidade das peças impressas e sinterizadas. A estimativa indicou uma microporosidade variando entre $17,5 \pm 1,5\%$ (para o tratamento com threshold

invertido) e de $30,8 \pm 2,5\%$ (para o threshold convencional). Apesar da presença de porosidade muitas vezes ser indesejada no contexto de cerâmicos tradicionais, se tratando do âmbito biomédico, especialmente no desenvolvimento de implantes, a microporosidade pode ser considerada benéfica, uma vez que favorece a adesão celular ao substrato e permitindo o trânsito de fluidos biológicos em maior grau, o que pode estimular a integração tecidual e o crescimento ósseo ao redor do implante (ELSAYED et al., 2021).

4.4.4 Ensaio de bioatividade: Imersão em SBF-K9

Para a avaliação da bioatividade das amostras impressas, a adoção do processo de imersão em solução de SBF-K9 sob diferentes períodos de tempo ocorreu, variando de 0 a 168 horas (7dias). Na Figura 4.23, tem-se as curvas referentes a análise FTIR das amostras após diferentes tempos de imersão.

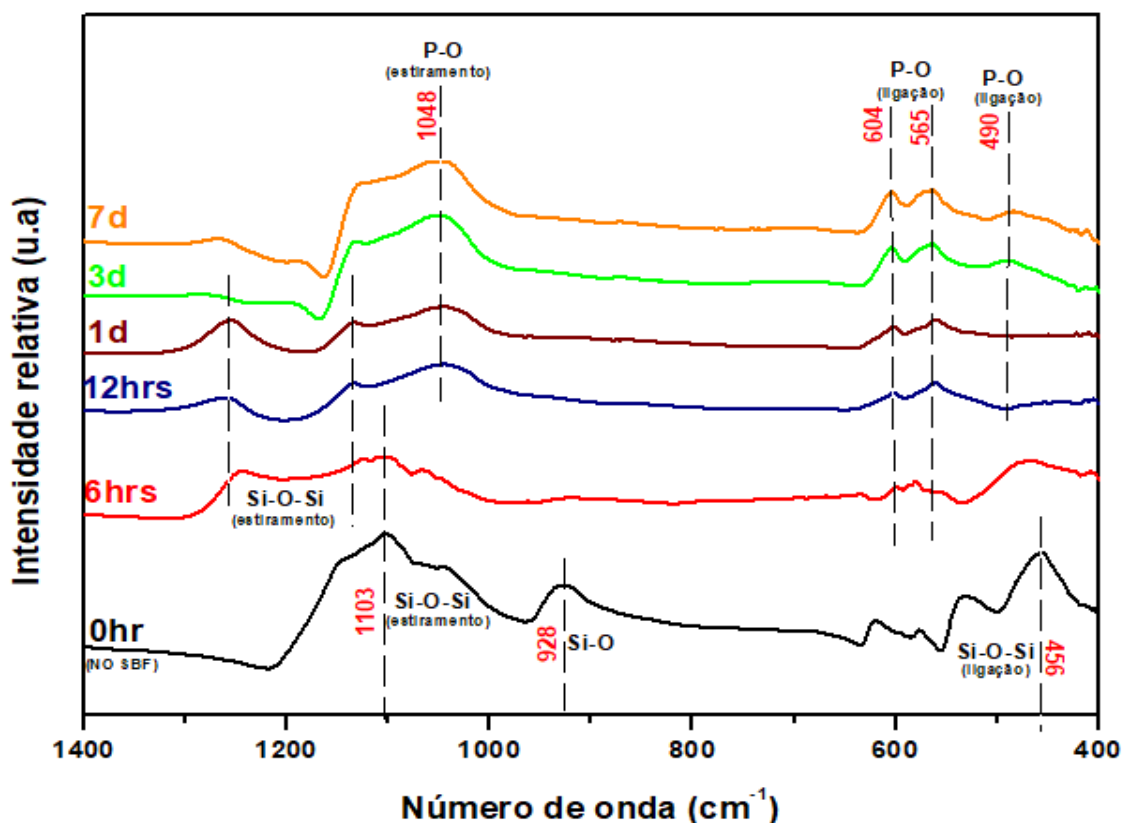


Figura 4.23: Espectroscopia de Infravermelho após diferentes tempos de ensaios de imersão em SBF-K9.

A partir da análise dos espectros de FTIR, foi possível acompanhar o surgimento e a evolução da camada de hidroxiapatita carbonatada (HCA) ao longo dos diferentes tempos de imersão em SBF, permitindo inferências sobre a cinética de formação dessa fase bioativa. Nas amostras de Biosilicato não reagido, observam-se vibrações moleculares características da estrutura vítrea, com destaque para os picos localizados em 1103 cm^{-1} , 928 cm^{-1} e 456 cm^{-1} , atribuídos, respectivamente, ao estiramento assimétrico das ligações Si–O–Si, à ligação Si–O e ao modo de flexão Si–O–Si (PEITL; ZANOTTO; HENCH, 2001; CROVACE, 2009; SOUZA, 2015; CROVACE et al., 2016).

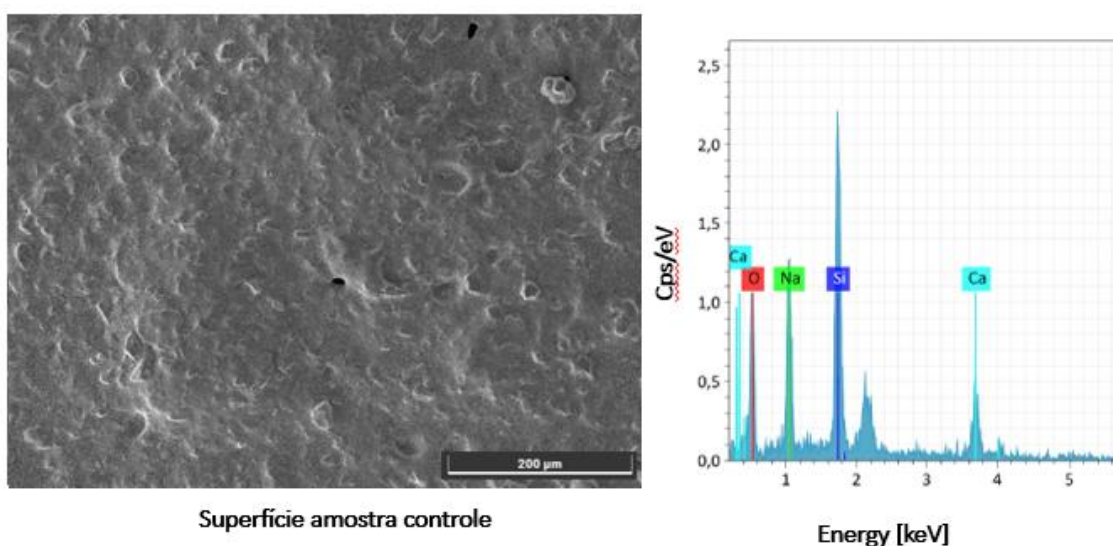
A imersão do BioS em SBF é responsável por desencadear uma série de reações que culminam na formação da HCA. Já nas primeiras 6 horas, é possível observar, por meio dos espectros de FTIR, picos característicos das ligações Si–O–Si, evidenciados pelo duplo pico em 1250 e 1100 cm^{-1} , associado ao estiramento dessa ligação. Apesar de ainda haver semelhanças com o espectro do vidro não reagido, essas bandas mostram diferenças significativas em forma e intensidade, sendo atribuídas possivelmente à formação de uma camada superficial de sílica-gel, resultante da lixiviação de íons solúveis. Esse processo também é confirmado pelo desaparecimento do pico em 928 cm^{-1} , o qual está relacionado à ligação Si–O, indicando a ocorrência de repolimerização da matriz vítrea. Além disso, mesmo em um período tão inicial como 6 horas, já é possível identificar o início da formação do pico em 604 cm^{-1} , um dos principais marcadores associados à formação da fase HCA. O surgimento desse pico é frequentemente utilizado na literatura como indicador do início da cristalização da HCA. Esses resultados permitem sugerir que, a partir de 6 horas de exposição, iniciam-se os primeiros eventos relacionados à formação da camada bioativa que será responsável por mediar a interação química entre o biomaterial e o tecido biológico do organismo receptor (PEITL; ZANOTTO; HENCH, 2001; CROVACE, 2009; SOUZA, 2015; CROVACE et al., 2016).

Após 12 horas de imersão, pondera-se a consolidação de um filme fino de fosfato de cálcio amorfo, evidenciado pelo surgimento de um pico largo e bem definido em 565 cm^{-1} . A divisão do pico único observado em 604 cm^{-1} nas 6 horas iniciais, originando agora dois picos em 604 e 565 cm^{-1} , indica o início da cristalização da camada de fosfato de cálcio, marcando o avanço na formação da HCA. Ambos os picos

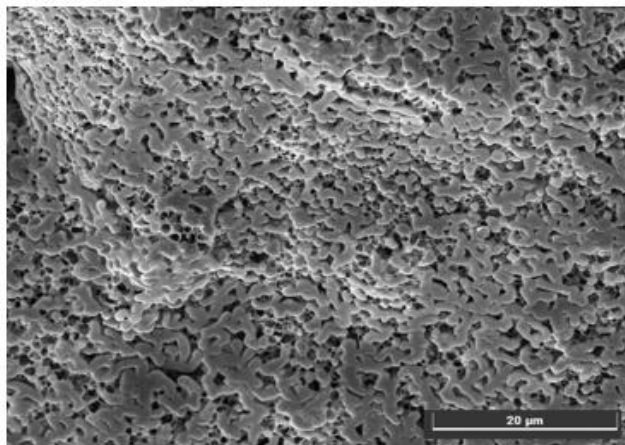
estão associados aos modos vibracionais das ligações P–O. Além disso, surge um novo pico em 1048 cm^{-1} , característico do estiramento das ligações P–O, reforçando a presença desse elemento na superfície do material (PEITL; ZANOTTO; HENCH, 2001; CROVACE, 2009; SOUZA, 2015; CROVACE et al., 2016).

Com o prolongamento do tempo de reação, a camada cristalina de fosfato de cálcio continua a se desenvolver, como evidenciado pelo aumento da nitidez e da intensidade dos picos em 604 , 565 e 1048 cm^{-1} , que passam a dominar os espectros de FTIR. Essa evolução espectral é indicativa de uma maior espessura da camada formada. No terceiro dia, observa-se um espectro ainda mais definido, com o surgimento de um novo pico em 490 cm^{-1} , também associado às vibrações das ligações P–O, o que sugere a formação de uma camada de HCA bem desenvolvida e cristalina. A curva obtida após 7 dias de imersão mantém o mesmo padrão observado no terceiro dia, indicando a estabilização da camada de HCA formada na superfície do BioS (PEITL; ZANOTTO; HENCH, 2001; CROVACE, 2009; SOUZA, 2015; CROVACE et al., 2016).

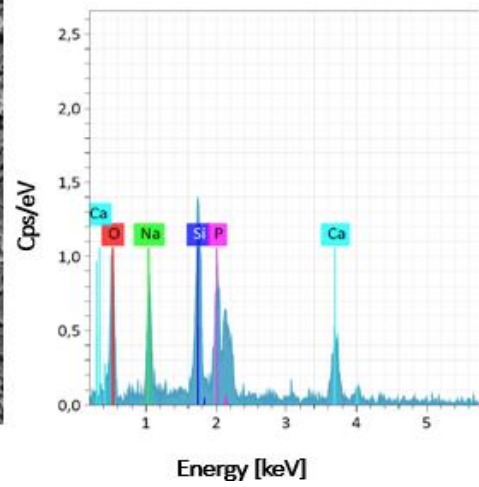
Após o acompanhamento da evolução da formação da camada de hidroxiapatita carbonatada (HCA) por meio das análises de FTIR, as amostras também foram submetidas à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/SEM), com o objetivo de visualizar os fenômenos identificados e correlacioná-los com as alterações morfológicas superficiais. A Figura 4.24 apresenta as micrografias obtidas por SEM, bem como os espectros de EDS correspondentes às superfícies das amostras de BioS imersas em solução SBF em diferentes tempos de exposição.



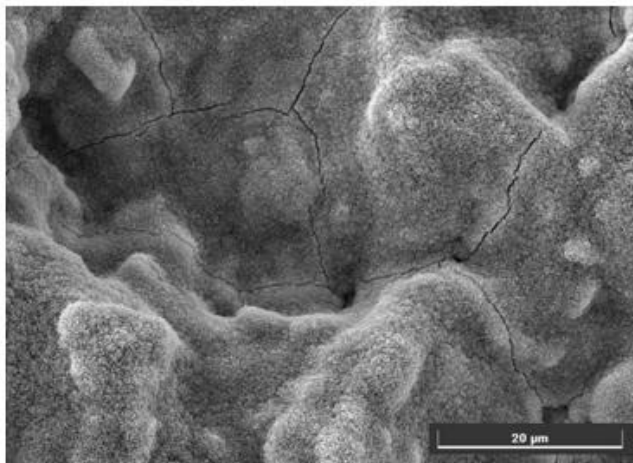
(a)



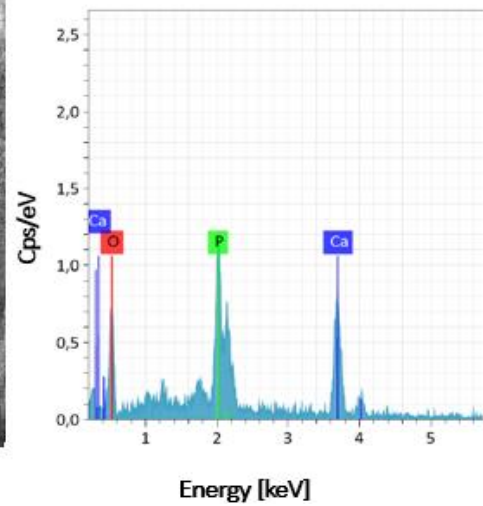
Superfície 6hrs no SBF



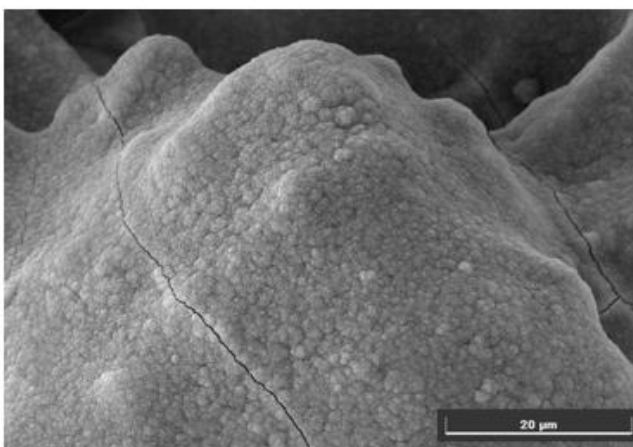
(b)



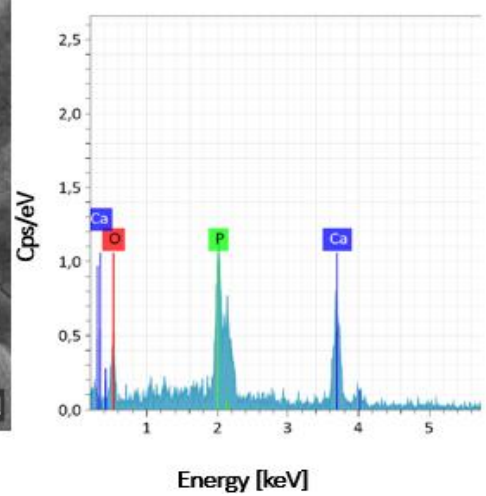
Superfície 12hrs no SBF



(c)



Superfície 1 dia no SBF



(d)

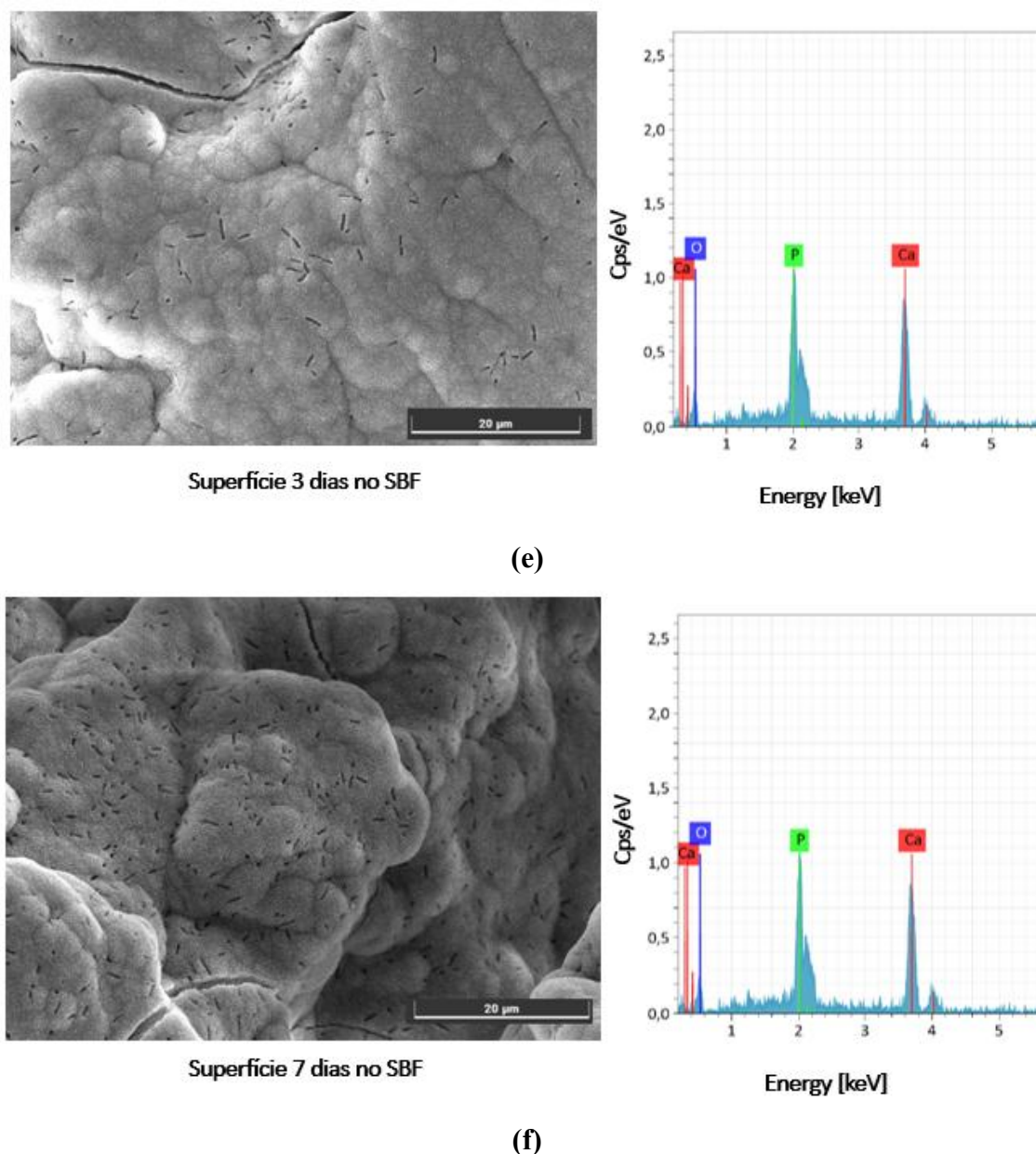


Figura 4.24: Micrografias SEM e espectros EDS das superfícies das amostras de BioS: (a) controle – sem imersão; (b) 6hrs em SBF; (c) 12hrs em SBF; (d) 1 dia em SBF; (e) 3 dias em SBF e (f) 7 dias em SBF.

A análise por micrografia revelou que, nas amostras não reagidas, não há indícios de formação superficial, o que é confirmado pelos espectros de EDS, que mostram uma presença marcante de elementos típicos da composição do vidro, como silício (Si) e sódio (Na). Com a análise das amostras reagidas, observam-se mudanças significativas nos espectros de EDS: os sinais de Si e Na tornam-se menos intensos,

enquanto surge a presença inicial de fósforo (P). Esse comportamento está em consonância com as evidências anteriormente discutida, indicando o início da formação de hidroxiapatita carbonatada (HCA) por volta de 6 horas de imersão. Apesar disso, a densidade da camada formada ainda é baixa nesse estágio, como demonstram as regiões parcialmente cobertas, sugerindo que o processo de formação da HCA ainda está em andamento, tendo em vista as áreas que ainda não haviam sido totalmente cobertas (SIQUEIRA; PEITL; ZANOTTO, 2011; CROVACE et al., 2016).

A formação da camada de fosfato de cálcio amorfo foi confirmada após 12 horas de imersão. A partir desse ponto, a presença dos elementos cálcio (Ca) e fósforo (P) torna-se mais evidente nas análises, enquanto silício (Si) e sódio (Na) deixam de apresentar picos significativos, embora traços residuais ainda possam ser observados em suas respectivas posições. A partir de 12 horas, as micrografias passam a exibir pequenas trincas, atribuídas ao processo de secagem da camada de sílica-gel. A composição da superfície passa a ser predominantemente constituída por Ca e P, com a ausência de sinais detectáveis de Si. Com o avanço do tempo de exposição, a camada torna-se progressivamente mais espessa, indicando a cristalização contínua da HCA. Após 24 horas (1 dia), observa-se um volume expressivo na HCA formada, evidenciado pelo espessamento da camada depositada. Ao terceiro dia, nota-se a formação de estruturas globulares bem definidas, que se tornam ainda mais pronunciadas no sétimo dia. Essas observações estão em consonância com os resultados obtidos por FTIR e são compatíveis com os dados da literatura para o Biosilicato (SIQUEIRA; PEITL; ZANOTTO, 2011; CROVACE et al., 2016).

4.5 Conclusão

Este capítulo discorreu acerca da obtenção de implante intraorbitais de Biosilicato através da abordagem da técnica de processamento digital de luz (DLP). A concretização das peças impressas foi alcançada a partir de tratamentos térmicos de *debinding* e sinterização, planejado através das análises de dilatométrica ótica discutida no capítulo, em conjunto com os resultados de análises termogravimétricas de peças a verde. Vale ressaltar que foram conduzidas ainda testes de bioatividade *in vitro*, com o intuito de captar informações a respeito sobre a velocidade de formação de hidroxicarbonato apatita na superfície do material impresso. As seguintes conclusões, podem ser tiradas a partir dos resultados obtidos:

- A impressão dos implantes intraorbitais foram efetuadas com sucesso através do método DLP. Onde, o material a verde possuía camadas bem definidas, com valores de espessura média das camadas impressas semelhantes ao definido para o processo de fabricação.
- A perda de massa evidenciou um comportamento esperado, sendo evidenciado um maior evento de perda de massa visto no intervalo de 300 -450°C, decorrente principalmente da degradação da matéria orgânica inerente da resina fotocurável empregada no processo.
- A queima da peça ocorreu de maneira satisfatória. Dando origem a um implante intraorbital, sem o desenvolvimento de defeitos marcantes. Este fato pode ser atribuído à estrutura giróide, que permitiu a eliminação de orgânicos com maior facilidade. Este tipo de estrutura, inclusive, tornou desnecessária a adição de um polímero secundário.
- Os resultados de FTIR evidenciam a formação de camada HCA ao longo de vários períodos de imersão, já sendo possível observar sua ocorrência em apenas 6hrs de imersão em SBF, o menor tempo estudado. Micrografias SEM e espectros EDS reiteram a ocorrência de tais resultados.

CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi realizado a fabricação de um implante intraorbital utilizando o Biosilicato como material base, além do método de fabricação aditiva baseado em fotopolimerização em cuba, o Processamento Digital de Luz (DLP).

A adoção do Biosilicato foi realizada por se tratar de um vitrocerâmico que consegue aliar boas propriedades mecânicas com elevado índice de bioatividade. No seu preparo e adequação para o processo de impressão DLP, a moagem à úmido com álcool isopropílico, mesmo que seja interessante para obter um tamanho médio de partículas menor, deixou resíduos no material após a secagem. Percebeu-se que a presença de solvente ainda se mantinha, mesmo após secagem. Só sendo retirada em temperaturas mais altas, conforme visualizada em análises dilatométricas, provocando o fenômeno de *foaming* nas amostras. Após adaptação do processo de moagem, sem a presença de álcool isopropílico nesse momento, constatou-se que o *foaming* persistiu, ocorrendo em temperaturas mais altas, permitindo a conservação da forma durante a sinterização a 900C, fato necessário para o Biosilicato impresso.

A respeito das suspensões cerâmicas elaboradas para a impressão DLP, sabe-se que uma dificuldade nesse ponto é a formulação de suspensões que atendam requisitos divergentes. Uma vez que elevados teores de sólidos são desejados com o intuito de trazer maior densificação, melhores propriedades mecânicas e maior facilidade no processo de queima. Contudo, o aumento da viscosidade, impede que a utilização de suspensões com altas concentrações de sólidos ocorra. O limite do valor de viscosidade relatado na literatura para a realização de impressão DLP é de 3.000mPa.s, desenvolvido para assegurar o auto nivelamento da resina que ocorre entre as impressões de cada camada, através do recobrimento suficiente da cuba. Um impasse observado envolveu justamente a viscosidade: a formulação com menor teor de sólidos (30% vol) manteve-se dentro da faixa esperada, enquanto a com maior carregamento de Biosilicato (40% vol) apresentou uma viscosidade levemente superior. A composição com menor quantidade de sólidos foi evitada devido à problema posterior que provavelmente ocorreria durante a queima da peça, como uma retração excessiva ou perda de forma. Foi adotada a suspensão com viscosidade acima, amparado na realização adequada de impressão por DLP de diversos outros materiais acima da viscosidade limite. Ainda a respeito das suspensões, um fato curioso ocorreu no teste de

sedimentação, que foi a elevação da viscosidade com o tempo. O motivo causador disso ainda não foi explicado, sendo alvo de estudos futuros, mas há indícios que íons liberados pelas partículas de BioS de alguma forma provocam a polimerização da resina. As medidas de viscosidade mostraram que, após a preparação, a suspensão deve ser utilizada no processo DLP em até 12hrs.

A impressão do implante intraorbital, foi realizada com sucesso através da tecnologia DLP. Foram obtidos corpos a verde com geometria desejada e sem a ocorrência de defeitos. Ao se determinar a espessura média das camadas impressas, verificou-se que estas apresentam aproximadamente $50 \pm 5\mu\text{m}$. O protocolo de queima foi elaborado mediante análises termogravimétricas para planejar o processo de *debinding* da resina fotocurável. A queima ocorreu adequadamente, resultando na obtenção do implante sinterizado, que retraiu aproximadamente 23% em volume, pela saída dos componentes orgânicos da resina fotossensível. Além da macroporosidade de $\sim 30\%\text{vol.}$, a estrutura giróide apresentou uma microporosidade na faixa de 20-30%. Testes de bioatividade *in vitro* que simulam as condições fisiológicas do organismo humano foram realizados, com o intuito de aferir a formação de hidroxicarbonato apatita na superfície de amostras queimadas, se tratando de uma etapa preliminar anterior a testes *in vivo*. Foi evidenciada a formação da HCA, já nas 6hrs iniciais, ocorrendo a consolidação e o crescimento dessa camada com o passar dos dias de exposição à solução de SBF.

Portanto, essa dissertação contribui para o entendimento:

- I. Dos desafios encontrados na conformidade de biovidros, mediante o emprego de moagem para alcançar granulometria coerente para o processo DLP;
- II. O efeito da viscosidade mediante o teor crescente de sólidos na elaboração de suspensões de Biosilicato; bem como a impressão DLP de suspensões com viscosidade superior ao limite reportado na literatura;
- III. Evolução da formação da camada HCA em materiais impressos;
- IV. A aquisição de peças de Biosilicato através do método de fabricação aditiva DLP.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar o efeito de agentes porogênicos na impressão, *debinding* e sinterização de peças produzidas por DLP.
- Entender a reação de polimerização ocorrida entre a resina fotocurável e o Biosilicato.
- Avaliação os efeitos de parâmetros de impressão no desenvolvimento de corpos a verde de Biosilicato.
- Estudar o processo de queima, na tentativa de otimizar o tempo de tratamento térmico.
- Avaliar a resistência mecânica à compressão dos implantes intraorbitais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAIR, J. H.; SUVACI, E.; SINDEL, J. Surface and Colloid Chemistry. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, p. 1–10, 2001. doi:10.1016/b0-08-043152-6/01622-3.
- AGEA-BLANCO, B; REINSCH, S; MÜLLER, R. Sintering and foaming of Barium Silicate glass powder compacts. *Front. Mater.* 3:45., 2016
- ALVES, P.L. A; VERZA, J. R; LUZ, A. P. Rheological Behavior of Alumina Suspensions for Additive Manufacturing Using Digital Light Processing. *Materials Research*, v. 26, 1 jan. 2023.
- ALVES, R. O. Modelagem matemática utilizando a Teoria Divo de tetracloreto de titânio empregado como coagulante no tratamento de água. Monografia de licenciatura, 2019
- ANDREU, A. et al. 4D printing materials for vat photopolymerization. *Additive Manufacturing*, v. 44, p. 102024, ago. 2021.
- ARAF, D; ASSAE, O. M; BRITO, R. V; AQUINO JUNIOR, G; SILVA, T. A. G. Implante orbital misto para reconstrução de cavidade anoftálmica: relato de caso. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 73, p. 81–83, 1 fev. 2010.
- AZENHA, M. R.; PEITL, O.; BARROS, V. M. R. Bone response to biosilicates® with different crystal phases. *Brazilian dental journal*, v. 21, n. 5, p. 383–389, 2010.
- BAINO, F.; POTESTIO, I. Orbital implants: State-of-the-art review with emphasis on biomaterials and recent advances. *Materials Science and Engineering: C*, v. 69, p.1410–1428, dez. 2016.
- BAINO, F; DIAS, J; ALIDOOST, M; SCHWENTENWEIN, M; VERNÉ, E. Making foam-like bioactive glass scaffolds by vat photopolymerization. *Open Ceramics*, v. 15, p. 100392–100392, 1 set. 2023.
- BAINO, F; GAIDO, F; GABRIELI, R; ALIDOOST, D; SCHIAVI, A; MOHAMMADI, M; SCHWENTENWEIN, M; TULYAGANOV, D; VERNÉ, E. Vat photopolymerization of ultra-porous bioactive glass foams. *Open Ceramics*, p. 100690–100690, 1 set. 2024.
- BAINO, F; VERNE, E; FIUME, E; PEITL, O; ZANOTTO, E. D; BRANDAO, S. M; SCHELLINI, S. A. Bioactive glass and glass-ceramic orbital implants. *International Journal Of Applied Ceramic Technology*. Hoboken: Wiley, v. 16, n. 5, p. 1850-1863, 2019.
- BAQERSHAHI, M. H; AYAS, C; GHAFoori, E. Design optimisation for hybrid metal additive manufacturing for sustainable construction. *Engineering structures/Engineering structures (Online)*, v. 301, p. 117355–117355, 1 fev. 2024.

BARCZEWSKI, B. F; JUNQUEIRA, L. A; RAPOSO, F. J; BRANDAO, M. A. F; RAPOSO, N. R. B. Aplicações da manufatura aditiva em oftalmologia. *Revista Brasileira de Oftalmologia*, v. 81, 2022.

BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. [s.l.] CRC Press, 2020.

BAUMGARTNER, S; GMEINER, R; SCHÖNHERR, J. A; STAMPFL, J. Stereolithography-based additive manufacturing of lithium disilicate glass ceramic for dental applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 116, p. 111180, nov. 2020.

BERENJIAN, A; WHITTLESTON, G. History and Manufacturing of Glass. *American Journal of Materials Science*, 7(1): 18-24, 2017

BERGOGLIO, M; KRIEHLER, M; SÖLLE, B; ROSSEGGER, E; SCHLÖGL, S; NAJMI, Z; COCHIS, A; FERLA, F; MIOLA, M; VERNÉ, E; SANGERMANO, M. 3D-Printed Acrylated Soybean Oil Scaffolds with Vitrimeric Properties Reinforced by Tellurium-Doped Bioactive Glass. *Polymers*, v. 16, n. 24, p. 3614, 23 dez. 2024.

BERGOGLIO, M; NAJMI, Z; COCHIS, A; MIOLA, M; VERNÉ, E; SANGERMANO, M. Silanized and Cu-doped bioactive glass as filler for biobased photocurable 3D printed scaffolds. *Materials Today Chemistry*, v. 44, p. 102559, mar. 2025.

BINOBAID, A; DE LISI, M; CAMILLERI, J; HASSANIN, H; ESSA, K. Zirconia-calcium silicate bioactive composites for dental applications using DLP additive manufacturing. *Bioprinting*, v. 45, p. e00377, fev. 2025.

BLAEß, C; MÜLLER, R. Sintering and foaming of bioactive glasses. *J Am Ceram Soc.*, 105:6616–6626, 2022

BLANTHER, Joseph E. Manufacture of contour relief maps. *US Patent*, v. 473, p. 901, 1892.

BOGERS, M.; HADAR, R.; BILBERG, A. Additive manufacturing for consumer-centric business models: Implications for supply chains in consumer goods manufacturing. *Technological Forecasting and Social Change*, v. 102, p. 225–239, jan. 2016.

BRANDÃO, S. M. Avaliação do biosilicato como implante em cavidade anoftálmica. Tese de doutorado, Pós-Graduação em Cirurgia e Medicina Translacional, Universidade Paulista (UNESP), Faculdade de Medicina de Botucatu (FMB), Botucatu, 2016.

BRANDAO, S. M; SCHELLINI, S. A; MORAES, A. D; PADOVANI, C. R; PELLIZZON, C. H; PEITL, O; ZANOTTO, E. D. Biocompatibility Analysis of Bioglass®45S5 and Biosilicate®Implants in the Rabbit Eviscerated Socket. *Orbit*, v. 31, n. 3, p. 143–149, 2 maio 2012.

BRANDAO, S. M; SCHELLINI, S. A; PADOVANI, C. R; PEITL, O; HASHIMOTO, E. Análise da biocompatibilidade de cones de biovidro e biovitrocerâmico

(Biosilicato®) em cavidade eviscerada de coelho. *Revista Brasileira de Oftalmologia*, v. 72, p. 21–25, 1 fev. 2013.

BRETCANU, O; CHATZISTAVROU, X; PARASKEVOPOULOS, K; CONRADT, R; THOMPSON, I; BOCCACCINI, A. R. Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass® powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 29,3299–3306, 2009

BUTLER, N. et al. Effects of light exposure intensity and time on printing quality and compressive strength of β -TCP scaffolds fabricated with digital light processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 44, n. 4, p. 2581–2589, 1 abr. 2024.

CAI, P; GUO, L; WANG, H; LI, J; LI, J; QIU, Y; ZHANG, Q; LUE, Q. Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography. *Ceramics international*, v. 46, n. 10, p. 16833–16841, 1 jul. 2020.

CAMARGO, I. L. DE, MORAIS, M.M; FORTULAN, C. A; BRANCIFORTI, M. C. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization. *Ceramics International*, v. 47, n. 9, p. 11906–11921, maio 2021a.

CAMARGO, I. L. DE; ERBERELI, R; TAYLOR, H; FORTULAN, C. A. 3Y-TZP DLP Additive Manufacturing: Solvent-free Slurry Development and Characterization. *Materials Research*, v. 24, 30 abr. 2021b.

CAÑAS, E; VICENT, M; ORTS, M. J; MORENO, R; SANCHEZ, E. Bioactive glass suspensions preparation for suspension plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, n. 16, p. 4281–4290, 25 jun. 2016.

CARNIERI, M. V; GARCIA, D. F; VOLTOLINI, R; VOLPATO, N; MAFRA, M; BERNARDELLI, E. A; STIMAMIGLIO, M. A; REBELATTO, C. K; CORREA, A; BERTI, L. F; MARCON, B. H. Cytocompatible and osteoconductive silicon oxycarbide glass scaffolds 3D printed by DLP: a potential material for bone tissue regeneration. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 11, p. 1297327, 2023.

CHEN, M; YI, Z; XIONG, H; ZOU, H; KANG, X; ZHANG, L; ZOU, J; ZHOU, K. Efficient catalytic debinding feedstock design for material extrusion additive manufacturing of low warpage and high-density titanium alloy. *Applied Materials Today*, v. 40, p. 102383–102383, 7 ago. 2024.

CHEN, S; KHAN, S. B; LI, N; XIAO, C. In-depth analysis of sintering, exposure time, and layer height (um) in LRS 3D printed devices with DLP. *Journal of Manufacturing Processes*, v. 133, p. 576–591, 30 nov. 2024.

CHOPINET, M. H. The history of glass. *Springer handbook of glass*, p. 1-47, 2019.

CHROMČÍKOVÁ, M; SVOBODA, R; HRUSKA, B; PECUSOVÁ, B; NOWICKA, A. Thermo-kinetic and structural characterization of Ce-doped glasses based on Bioglass 45S5. *Materials Chemistry and Physics*, v. 304, p. 127833–127833, 1 ago. 2023.

CROVACE, M. C. Obtenção de estrutura porosas altamente bioativas via sinterização do Biosilicato. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009

CROVACE, M. C; SOUZA, M. T; CHINAGLIA, C. R; PEITL, O; ZANOTTO, E. D. Biosilicate® — A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. *In vitro, in vivo* and clinical trials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 432, p. 90–110, jan. 2016.

DAGUANO, J. K. M. B; GIORA, F. C; SANTOS, K. F; PEREIRA, A. B. G. C; SOUZA, M. T; DÁVILA, J. L; RODAS, A. C. D; SANTOS, C; SILVA, J. V. L. Shear-thinning sacrificial ink for fabrication of Biosilicate® osteoconductive scaffolds by material extrusion 3D printing. *Materials Chemistry and Physics*, Volume 287, 1 August 2022, 126286

DANG, M; YUE, X; ZHOU, G; HU, S. Influence of resin composition on rheology and polymerization kinetics of alumina ceramic suspensions for digital light processing (DLP) additive manufacturing. *Ceramics International*, v. 49, n. 12, p. 20456–20464, 1 jun. 2023.

DASAN, A; ELSAYED, H; KRAXNER, J; GALUSEK, D; COLOMBO, P; BERNARDO, E. Engineering of silicone-based mixtures for the digital light processing of Åkermanite scaffolds. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 7, p. 2566–2572, jul. 2020.

DOGRUL, F; BORTOLIN, S; DEL COL, D; DENG, N; PEDRON, D; MICHALEK, M; ELSAYED, H; GALUSEK, D; BERNARDO, E. Polymer-derived Biosilicate-C composite foams: Phase development and photothermal effect. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, n. 16, p. 380–388, 1 dez. 2021.

DONG, Z; GONG, J; ZHANG, H; NI, Y; CHENG, L; SONG, Q; TANG, L; XING, F; LIU, M; ZHOU, C. Preparation and Characterization of 3D Printed Porous 45S5 Bioglass Bioceramic for Bone Tissue Engineering Application. *International Journal of Bioprinting*, v. 8, n. 4, 1 set. 2022.

ELSAIED, H; COLOMBO, P; CROVACE, M. C; ZANOTTO, E. D; BERNARDO, E. Suitability of Biosilicate® glass-ceramic powder for additive manufacturing of highly porous scaffolds. *Ceramics International*, v. 47, n. 6, p. 8200–8207, mar. 2021.

ELSAIED, H; PICICCO, M; DASAN, A; KRAXNER, J; GALUSEK, D; BERNARDO, E. Glass powders and reactive silicone binder: Application to digital light processing of bioactive glass-ceramic scaffolds. *Ceramics International*, v. 46, n. 16, p. 25299–25305, nov. 2020b

ELSAIED, H; ROMERO, A. R; PICICCO, M; KRAXNER, J; GALUSEK, D; COLOMBO, P; BERNARDO, E. Glass-ceramic foams and reticulated scaffolds by sinter-crystallization of a hardystonite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 528, p. 119744, jan. 2020.

ELSAYED, H; ZOCCA, A; SCHMIDT, J; GÜNSTER, J; COLOMBO, P; BERNARDO, E. Bioactive glass-ceramic scaffolds by additive manufacturing and sinter-crystallization of fine glass powders. *Journal of Materials Research*, v. 33, n. 14, p. 1960–1971, 29 maio 2018.

FOUST. *Princípios das Operações Unitárias*. [s.l: s.n.].

GENTRY, S. P.; HALLORAN, J. W. Light scattering in absorbing ceramic suspensions: Effect on the width and depth of photopolymerized features. v. 35, n. 6, p. 1895–1904, 1 jun. 2015.

GRANITO, R. N; RENNO, A. C; RAVAGNANI, C; BOSSINI, P. S; MOCHIUTI, D; JORGETTI, V; DRIUSSO, P; PEITL, O; ZANOTTO, E. D; PARIZOTTO, N. A; OISHI, J. In vivo biological performance of a novel highly bioactive glass-ceramic (Biosilicate®): A biomechanical and histomorphometric study in rat tibial defects. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, v. 97B, n. 1, p. 139–147, 2 fev. 2011.

GRANITO, R. N; RIBEIRO, D. A; RENNO, A. C. M; RAVAGNANI, C; BOSSINI, P. S; PEITL, O; ZANOTTO, E. D; PARIZOTTO, N. A; OISHI, J. Effects of biosilicate and bioglass 45S5 on tibial bone consolidation on rats: a biomechanical and a histological study. *Journal of materials science. Materials in medicine*, v. 20, n. 12, p. 2521–2526, 2009.

GUO, W; LI, P; PANG, Y; WANG, E; ZHAO, L; HUANG, Y; WANG, S; LIU, B; YOU, H; LONG, Y. Biomimetic TPMS porous hydroxyapatite bone scaffolds doped with bioactive glass: digital light processing additive manufacturing, microstructure and performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 193, p. 108870, jun. 2025.

GUO, W; ZHAO, L; LI, P; WANG, E; PANG, Y; WEI, Y; LI, B; HUANG, Y; LIU, B; WANG, S; YOU, H; LONG, Y. All-natural ceramic composite bone scaffolds of whitlockite/wollastonite fibers: DLP additive manufacturing, microstructure, and performance. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 33, p. 7391–7405, nov. 2024.

HALLORAN, J. W. Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization. *Annual Review of Materials Research*, v. 46, n. 1, p. 19–40, jul. 2016.

HEIMANN, R. B. *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. Weinheim: Wiley-Vch, 2010.

HENCH, L. L. Bioactive Glasses and Glass-Ceramics. *Materials Science Forum*, v. 293, p. 37–64, ago. 1998b.

HENCH, L. L. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials*, v. 19, n. 16, p. 1419–1423, ago. 1998a.

HENCH, L. L. In: RATNER; B. D; HOFFMAN, A. S; SCHOEN, F. J; LEMONS, J. E. eds. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Academic Press, San Diego, 1996

HENCH, L. L.; BEST, S. M. *Ceramics, Glasses, and Glass-Ceramics*. *Biomaterials Science*, p. 128–151, 2013.

HENCH, L. L.; POLAK, J. M. Third-generation biomedical materials. *Science* (New York, N.Y.), v. 295, n. 5557, p. 1014–1017, 2002.

HENCH, L. L.; ROKI, N.; FENN, M. B. Bioactive glasses: Importance of structure and properties in bone regeneration. *Journal of Molecular Structure*, v. 1073, p. 24–30, set. 2014.

HERBERT, A. J. Solid object generation. *Jour Appl Photo Eng*, p. 185-188, 1982.

HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, v. 39, n. 4, p. 291–300, ago. 1926.

HOFSTETTER, C; ORMAN, S; BAUDIS, S; STAMPFL. J. Combining cure depth and cure degree, a new way to fully characterize novel photopolymers. *Additive manufacturing*, v. 24, p. 166–172, 21 set. 2018.

HOSSEINABADI, H. G. et al. Ink material selection and optical design considerations in DLP 3D printing. *Applied materials today*, v. 30, n. 101721, p. 101721, 2023.

HUA, S.-B; SU, J; DENG, Z.-L; WU, J.-M; CHENG, L.-J; YUAN, X; CHEN, F; ZHU, H; QI, D.-H; XIAO, J; SHI, Y.-S. Microstructures and properties of 45S5 bioglass® & BCP bioceramic scaffolds fabricated by digital light processing. *Additive Manufacturing*, v. 45, p. 102074, 1 set. 2021.

HULL, C. W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. U.S. Patent 4575330, 1986.

HUSSAIN, M. I; XIA, M; REN, X; SHEN, Z; JAMIL, M; GE, C. Recent advances in photopolymerization 3D printing of alumina-ceramic. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 35, n. 1, p. 1–30, 19 dez. 2024.

HWANG, H. H; ZHU, W; VICTORINE, G; LAWRENCE, N; CHEN, S. 3D-Printing of Functional Biomedical Microdevices via Light- and Extrusion-Based Approaches. *Small Methods*, v. 2, n. 2, p. 1700277, 19 dez. 2017.

ISAO, M. Process for manufacturing a relief by the aid of photography. U.S. Patent n. 2,015,457, 24 set. 1935.

ISAO, M. Process for plastically reproducing objects. U.S. Patent n. 2,350,796, 6 jun. 1944.

JANG, K.-J. et al. Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing. *Dental Materials*, v. 35, n. 5, p. e97–e106, maio 2019.

JIANG, T; YAN, B; JIANG, M; XU, B; GAO, S; XU, Y; YU, Y; MA, T; QIN, T. Study of Forming Performance and Characterization of DLP 3D Printed Parts. *Materials*, v. 16, n. 10, p. 3847, 1 jan. 2023.

JONES, J. R.; GENTLEMAN, E.; POLAK, J. Bioactive Glass Scaffolds for Bone Regeneration. *Elements*, v. 3, n. 6, p. 393–399, 1 dez. 2007.

KANDIKJAN, T. et al. Integrating parametric design and additive manufacturing knowledge in industrial design education. *Materials Today: Proceedings*, v. 70, p. 687–693, 2022. 50

KANG, J.-H.; JANG, K.-J.; SAKTHIABIRAMI, K; OH, G.-J.; JANG, J.-G.; PARK, C; LIM, H.-P.; YUN, K.-D.; PARK, S.-W. Mechanical properties and optical evaluation of scaffolds produced from 45S5 bioactive glass suspensions via stereolithography. *Ceramics International*, v. 46, n. 2, p. 2481–2488, 1 fev. 2020.

KANG, S.-J. L. *Sintering*. [s.l.] Elsevier, 2004.

KASE, C; NAKAYAMA, L. F; BERGAMO, V. C; MORAES, N. S. B. Evisceration and enucleation cases in the ophthalmologic emergency department of a tertiary Brazilian hospital. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 85, n. 5, 2021.

KAUR, G.; MARMUR, A.; MAGDASSI, S. Fabrication of superhydrophobic 3D objects by Digital Light Processing. *Additive manufacturing*, v. 36, n. 101669, p. 101669, 2020.

KELLY, B. E; BHATTACHARYA, I; HEIDARI, H; SHUSTEFF, M; SPADACCINI, C. M; TAYLOR, H. K. Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction. *Science*, v. 363, n. 6431, p. 1075–1079, 31 jan. 2019.

KIM, J; CHOI, Y.-J; GAL, C. W; PARK, H; YOON, S.-Y; YUN, H.-S. Effect of dispersants on structural integrity of 3D printed ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 19, n. 2, p. 968–978, 5 dez. 2021.

KIM, Y.-S; KIM, Y.-R; KANG, J.-H; YUN, Y.-N; PARK, S.-W; LIM, H.-P; YU, K.-D; JANG, W.-H; LEE, D.-J; PARK, C. Ceramic 3D printing using lithium silicate prepared by sol-gel method for customizing dental prosthesis with optimal translucency. *Ceramics International*, v. 49, n. 24, p. 39788–39799, 28 set. 2023.

KODAMA, H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer. *Review of scientific instruments*, v. 52, n. 11, p. 1770–1773, 1981.

KOKUBO, T.; KUSHITANI, H.; SAKKA, S. Solutions Able to Reproduce in vivo Surface-Structure Changes in Bioactive GlassCeramic A-W3. *J Biomed Mat Res*, v. 24, p. 721-734, 1990.

KORMANN, R. B; MOREIRA, H; CRESCENTE, G; FOGGIATTO, J. A. Estudo experimental da biocompatibilidade de novo material para implante orbitário. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 76, n. 3, p. 141–146, jun. 2013.

KRAXNER, J; ELSAYED, H; DASAN, A; HUJOVÁ, M; MICHÁLKOVÁ, M; MICHÁLEK, M; BERBARND, E; GALUSEK, D. Additive manufacturing of Ca–Mg silicate scaffolds supported by flame-synthesized glass microspheres. *Ceramics International*, dez. 2021.

LI, C. et al. *Advances in Medical Applications of Additive Manufacturing*. Engineering, v. 6, n. 11, p. 1222–1231, 1 nov. 2020.

LI, W. et al. Stereolithography apparatus and digital light processing-based 3D bioprinting for tissue fabrication. *iScience*, v. 26, n. 2, p. 106039, 17 fev. 2023.

LI, X; ZHANG, H; SHEN, Y; XIONG, Y; DONG, L; ZHENG, J; ZHAO, S. Fabrication of porous β -TCP/58S bioglass scaffolds via top-down DLP printing with high solid loading ceramic-resin slurry. *Materials Chemistry and Physics*, v. 267, p. 124587, jul. 2021.

LI, Y; MAO, Q; YIN, J; WANG, Y; FU, J; HUANG, Y. Theoretical prediction and experimental validation of the digital light processing (DLP) working curve for photocurable materials. *Additive Manufacturing*, v. 37, p. 101716, jan. 2021.

LIM, K; HAYAT, M. D; JENA, K. D; ZHANG, W; YUAN, Z; LI, L; CAO, P. Environmentally friendly solvent debinding technique of POM binder system for titanium injection molding. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 30, p. 1037–1043, 24 mar. 2024.

LIN, L; WU, H; LI, Y; WANG, J; WU, S. Effect of particle size on rheology, curing kinetics, and corresponding mechanical and thermal properties of aluminum nitride (AlN) ceramic by digital light processing (DLP)-based vat photopolymerization. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 44, Issue 1, January 2024, Pages 184-192

LIU, C.-L; DU, Q; ZHOU, H; CHEN, S; WU, J.-M; ZHANG, G; SHI, Y.-S. 3D printing of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics via digital light processing (DLP). *Ceramics International*, v. 49, n. 17, p. 28492–28499, 1 set. 2023.

LIU, K; HU, J; DU, Y; SHI, Y; SUN, Y; ZHANG, S; TU, R; ZHANG, Q; HUANG, S; SUN, H. Influence of particle size on 3D-printed piezoelectric ceramics via digital light processing with furnace sintering. *Int J Appl Ceram Technol*. 2022; 19: 2461–2471.

LIU, M; WANG, Y; ZHANG, H; LIUC, X; WEI, Q; LI, M; LIU, Z; BAO, C; ZHANG, K. Effects of dispersant concentration on the properties of hydroxyapatite slurry and scaffold fabricated by digital light processing. *Journal of Manufacturing Processes*, Volume 109, 17 January 2024, Pages 460-470

LIU, Y; ZHAN; L; HE, Y; ZHANG, J; HU, J; CHENG, L; WU, Q; LIU, S. Stereolithographical fabrication of dense Si₃N₄ ceramics by slurry optimization and pressure sintering. *Ceramics International*, v. 46, n. 2, p. 2063–2071, 1 fev. 2020.

LOTFIZAREI, Z; MOSTAFAPOUR, A; BARARI, A; JALILI, A; PATTERSON, A. E. Overview of debinding methods for parts manufactured using powder material extrusion. *Additive Manufacturing*, v. 61, p. 103335, jan. 2023.

LOVO, J. F. P; CAMARGO, I. L; ERBERELI, R; MORAIS, M. M; FORTULAN, C. A. Vat Photopolymerization Additive Manufacturing Resins: Analysis and Case Study. *Materials Research*, v. 23, 20 jul. 2020.

MADHAVADAS, V. et al. A review on metal additive manufacturing for intricately shaped aerospace components. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, v. 39, p. 18–36, 1 nov. 2022.

MARANO, R.; TINCANI, A. J. Is there an ideal implant for orbital reconstructions? Prospective 64-case study. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, v. 44, n. 10, p. 1682–1688, out. 2016.

MARIN, C. P.; CROVACE, M. C.; ZANOTTO, E. D. Competent F18 bioglass-Biosilicate® bone graft scaffold substitutes. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, n. 15, p. 7910–7920, 1 dez. 2021.

MARSICO, C; CARPENTER, I; KUTSCH, J; FEHRENBACHER, L; AROLA, D. Additive manufacturing of lithium disilicate glass-ceramic by vat polymerization for dental appliances. *Dental Materials*, v. 38, n. 12, p. 2030–2040, 1 dez. 2022.

MASSUDA, E. T; MALDONADO, L. L; LIMA JUNIOR, J. T; PEITL, O; HYPPOLITO, M. A; OLIVEIRA, J. A. A. Biosilicate® Ototoxicity and Vestibulotoxicity evaluation in guinea-pigs. *Brazilian Journal of Otorhinolaryngology*, v. 75, n. 5, p. 665–668, 1 set. 2009.

MOORE, D. G; BARBERA, L; MASANIA, K; STUDART, A. R. Three-dimensional printing of multicomponent glasses using phase-separating resins. *Nature Materials*, v. 19, n. 2, p. 212–217, 1 fev. 2020.

MOSADEGH, M; KHAKZAD, M; SEPASI, Z; NANDIGAMA, K; KUMAR, G; MINARY-JOLANDAN, M. Single-Step Thermal Debinding for Ceramics Vat Photopolymerization in Less Than 30- Minutes. *Ceramics International*, 1 maio 2025.

MOURA, E. M.; VIEIRA, G. S. S. Uso do implante esférico Medpor TM: análise de 61 cirurgias orbitárias. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 70, n. 1, fev. 2007.

MÜLLER, R; BEHRENS, H; AGEA-BLANCO, B; REINSCH, S; WIRTH, T. Foaming Species and Trapping Mechanisms in Barium Silicate Glass Sealants. *Adv. Eng. Mater.*, 24, 2100445, 2022

NYAMEKYE, P. et al. Impact of additive manufacturing on titanium supply chain: Case of titanium alloys in automotive and aerospace industries. *Advances in Industrial and Manufacturing Engineering*, v. 6, p. 100112, maio 2023.

OH, S.-H; AN, C.-H; SEO, B; KIM, J; PARK, C. Y; PARK, K. Functional morphology change of TPMS structures for design and additive manufacturing of compact heat exchangers. *Additive Manufacturing*, v. 76, p. 103778, 25 ago. 2023.

OHSHIMA, H. DLVO theory of colloid stability. *Interface science and technology*, p. 217–244, 1 jan. 2024.

OHSHIMA, H.; TAKEDA, S. Calculation of the Hamaker constant based on the Hansen solubility parameters for polar liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 701, p. 134911, 25 jul. 2024.

OLIVEIRA, I. R; STUDART, A. R; PILEGGI, R. G; PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. Editora Fazendo Arte, S. Paulo, 2000, pp 224, ISBN 85-86425-15-X

OREFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. *Biomateriais; Fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro, Cultura Médica, 2006

OTSUKI, A. Rheology of colloidal particle suspensions. In: THOMAS, S; SARATHCHANDRAN, C; CHANDRAN, N. *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites Theory, Modelling and Applications*, Elsevier, 2019. p. 49–71.

OWOEYE, S. S; FOLORUNSO, D. O; ARAMIDE, F; OKOTIE, B. Microwave energy assisted fabrication and characterization of 45S5 bioglass-ceramics using bio-wastes as alternative resources for biomedical applications. *Ceramics International*, v. 50, n. 8, p. 12746–12762, 15 abr. 2024.

PANCHAL, A.; ASTHANA, G. Oxygen inhibition layer: A dilemma to be solved. *Journal of Conservative Dentistry*, v. 23, n. 3, p. 254, 2020.

PARAL, S. K; JENG, J.-Y; WU, C.-H; LIN, G.-W; CHENG, Y.-L; LIN, D.-Z. Nanoscale roughness to mitigate polydimethylsiloxane (PDMS) sticking in liquid crystal display (LCD) vat photopolymerization (VPP): Separation force reduction without losing resolution. *Applied Surface Science*, v. 683, p. A, 28 February 2025, 161773

PEITL FILHO, O.; LA TORRE, G. P.; HENCH, L. L. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. *Journal of biomedical materials research*, v. 30, n. 4, p. 509–514, 1996.

PEITL, O.; ZANOTTO, E. D; HENCH, L. L. Highly bioactive P2O5–Na2O–CaO–SiO2 glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 292, n. 1-3, p. 115–126, nov. 2001.

PEITL, O; ZANOTTO, E. D; SERBENA, F. C; HENCH, L. L. Compositional and microstructural design of highly bioactive P2O5–Na2O–CaO–SiO2 glass-ceramics. *Acta Biomaterialia*, v. 8, n. 1, p. 321–332, jan. 2012.

PEKERS, M.; HELVACI, Ş. Ş; YENER, H. B; İKIZLER, B; ALPARSLAN, A. Concentrated Suspensions. *In: Solid-Liquid Two Phase Flow*. Elsevier eBooks, Oxford: Elsevier, 2008, p. 167–243

PENG, Y; ZHAO, W; WANG, Z; HUA, W; YANG, X; WANG, J; FEI, W; ZHAO, Y. Thermal analysis and defect inhibition of 3D-printed silica glass via inert atmosphere debinding. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 1037, p. 182528, ago. 2025.

PRINZ, F. B; ATWOOD, C. L; AUBIN, R. F. JTEC/WTEC panel report on rapid prototyping in Europe and Japan. Volume 1: Analytical chapters, 1997.

PUNJ, S.; SINGH, J.; SINGH, K. Ceramic biomaterials: Properties, state of the art and future prospectives. *Ceramics International*, v. 47, n. 20, p. 28059–28074, out. 2021.

QI, G; YAO, H; ZENG, Y; CHEN, J. Preparation and properties of highly loaded SnO₂-based porous electrodes by DLP 3D printing. *Journal of alloys and compounds*, v. 935, p. 167941–167941, 1 fev. 2023.

RAHMAN, MD. et al. Additive manufacturing in nano drug delivery systems. *Pharmaceutical science advances*, p. 100036–100036, 1 fev. 2024.

RAMSEY, M. S. Rheology, Viscosity, and Fluid Types. *Practical Wellbore Hydraulics and Hole Cleaning*, p. 217–237, 2019.

RAVAGNANI, C.. Biosilicato para promoção da saúde oral. Dissertação de mestrado – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos - São Paulo., p. 161 p. 2003.

RORIZ, V. M; ROSA, A. L; PEITL, O; ZANOTTO, E. D; PANZERI, H; OLIVEIRA, P. T. Efficacy of a bioactive glass-ceramic (Biosilicate®) in the maintenance of alveolar ridges and in osseointegration of titanium implants. *Clinical Oral Implants Research*, v. 21, n. 2, p. 148–155, fev. 2010.

RYU, K; KIM, J; CHOI, J; KIM, U. The 3D Printing Behavior of Photocurable Ceramic/Polymer Composite Slurries Prepared with Different Particle Sizes. *Nanomaterials* 2022, 12(15), 2631

SANTOLIVUDDO, O.; COLOMBO, P.; ORTONA, A. Additive Manufacturing of ceramic components by Digital Light Processing: A comparison between the “bottom-up” and the “top-down” approaches. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, n. 6, p. 2140–2148, 1 jun. 2019.

SCHELLINI, S. A.; ICHIDA, F. K.; PADOVANI, C. R. Extrusão dos implantes em portadores de cavidade anoftálmica. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 70, p. 752–755, 1 out. 2007.

SCHELLINI, S. A; EL DIB, R; LIMONGI, R. M; MÖRSCHBÄCHER, R. Anophthalmic socket: choice of orbital implants for reconstruction. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 78, n. 4, p. 260–263, 2015.

SCHELLINI, S. A; HOYAMA, E; PADOVANI, C. R; FERREIRA, V. L; ROÇA, R. Complicações com uso de esferas não integráveis e integráveis na reconstrução da cavidade anoftálmica. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 63, n. 3, p. 175–178, jun. 2000.

SCHIAVI, A; GABRIELI, R; ORLYGSSON, G; SCHWENTENWEIN, M; VERNÉ, E; BAINO, F. Assessment of permeability and microstructural parameters via fractal modelling in bioactive glass-derived scaffolds produced by vat photopolymerization. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 44, n. 7, p. 4689–4698, jul. 2024.

SCHMIDT, J; ELSAYED, H; BERNARDO, E; COLOMBO, P. Digital light processing of wollastonite-diopside glass-ceramic complex structures. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 13, p. 4580–4584, out. 2018.

SCHWENTENWEIN, M.; HOMA, J. Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 12, n. 1, p. 1–7, 19 set. 2014.

SHARMA, R. et al. Recent advances in 3D printing properties of natural food gels: Application of innovative food additives. *Food Chemistry*, v. 432, p. 137196, 30 jan. 2024.

SHI, D. (ED.). *Biomaterials and Tissue Engineering*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.

SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 7, p. 1557–1574, 20 dez. 2004.

SILVA, L. C. Estabilização de suspensão aquosas à base de Biosilicato. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023

SIQUEIRA, R. L.; PEITL, O.; ZANOTTO, E. D. Gel-derived SiO₂–CaO–Na₂O–P₂O₅ bioactive powders: Synthesis and in vitro bioactivity. *Materials Science and Engineering: C*, v. 31, n. 5, p. 983–991, jul. 2011.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biosilicato®: histórico de uma vitrocerâmica brasileira de elevada bioatividade. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1231–1241, 2011.

SMALLMAN, R. E; BISHOP, R. J. *Biomaterials. Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (Sixth Edition) Science, process, applications*, 1999, Pages 394–405

SOARES, E. J. C; FRANÇA, V. P; ALVARENGA, D. P; QUINTERO, A. E. A. Estudo do entropio em cavidades anoftálmicas. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 57, n. 2, 1994.

SOBIESZEK, R. A. Sculpture as the Sum of its Profiles: François Willème and Photosculpture in France, 1859–1868. *The Art Bulletin*, v. 62, n. 4, p. 617–630, dez. 1980.

SOKOLA, P; KALINA, M; SMILEK, J; PTÁČEK, P; KROUSKÁ, J; SALAMON, D; SPUSTA, T. Kinetic stability and rheological properties of photosensitive zirconia suspensions for DLP printing. *Ceramics International*, v. 49, n. 11, p. 18502–18509, 1 jun. 2023.

SOUBELET, C. G.; SUAREZ, G.; STABILE, F. M. Development of photocurable zirconia-bioactive glass composites slurries for DLP technology. *Ceramics International*, mar. 2025.

SOUSA, R; SCHELLINI, S; ZORNOFF, D; PADOVANI, C. Conduas para reparação da cavidade anoftálmica no Brasil. *Arquivos Brasileiros De Oftalmologia*, v. 75, n. 6, p. 394–397, 1 dez. 2012.

SOUZA, M. T. Desenvolvimento e caracterização de tecidos vítreos flexíveis altamente bioativos. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015

SU, J; HUA, S; CHEN, A; CHEN, P; YANG, L; YUAN, X; QI, D; ZHU, H; YAN, C; XIAO, J; SHI, Y. Three-dimensional printing of gyroid-structured composite bioceramic scaffolds with tuneable degradability. *Biomaterials advances*, v. 133, p. 112595–112595, 1 fev. 2022.

TESABIVUL, P; FELZMAN, R; GRUBER, S; LISKA, R; THOMPSON, I; BOCCACCINI, A. R; STAMPFL, J. Processing of 45S5 Bioglass® by lithography-based additive manufacturing. *Materials Letters*, v. 74, p. 81–84, maio 2012.

THOMPSON, F. C; MATSUMOTO, M. A; BIGUETTI, C. C; RENNO, A. C. M; HOLGADO, L. A; SANTIAGO JUNIOR, J. F; MUNERATO, M. S; SARAIVA, P. P. Distinct healing pattern of maxillary sinus augmentation using the vitroc ceramic Biosilicate®: Study in rabbits. *Materials Science and Engineering C*, v. 99, p. 726–734, 1 jun. 2019.

TIAN, P; ZHAO, L; KIM, J; LI, X; LIU, C; CUI, X; LIANG, T; DU, Y; CHEN, X; PAN, H. Dual stimulus responsive borosilicate glass (BSG) scaffolds promote diabetic alveolar bone defects repair by modulating macrophage phenotype. *Bioactive Materials*, v. 26, p. 231–248, 1 ago. 2023.

TIRAPELLI, C; PANZERI, H; SOARES, R. G; PEITL, O; ZANOTTO, E. D. A novel bioactive glass-ceramic for treating dentin hypersensitivity. *Brazilian Oral Research*, v. 24, n. 4, p. 381–387, dez. 2010.

TOMECKOVA, V.; HALLORAN, J. W. Cure depth for photopolymerization of ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 15, p. 3023–3033, nov. 2010.

TUMBLESTON, J. R; SHIRVANYANTS, D; ERMOSHKIN, N; JANUSZIEWICZ, R; JOHNSON, A. R; KELLY, D; CHEN, K; PINSCHMIDT, R; ROLLAND, J. P; ERMOSHKIN, A; SAMULSKI, E. T; DESIMONE, J. M. Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science*, v. 347, n. 6228, p. 1349–1352, 16 mar. 2015.

TURRER, C. L; FIGUEREIDO, A. R. P; OREFICE, R. L; MACIEL, P. E; SILVEIRA, M. E. S; GONÇALVES, S. P; BARBI, J. S. F. uso de implantes de compósito bioativo de biocerâmica em matriz polimérica na reconstrução do complexo zigomático orbitário: novas perspectivas em biomateriais. *Arquivos Brasileiros de Oftalmologia*, v. 71, n. 2, abr. 2008.

VERZA, J. R. Obtenção de cerâmicas de alumina via fotopolimerização em cuba: Efeitos da concentração de sólidos, do empacotamento de partículas e de aditivos de sinterização. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2025

WALTERS, K.; JONES, W. M. Measurement of Viscosity. *Instrumentation Reference Book*, p. 69–75, 2010.

WANG, K. et al. Study on defect-free debinding green body of ceramic formed by DLP technology. *Ceramics International*, v. 46, n. 2, p. 2438–2446, 1 fev. 2020.

WANG, S; PENG, L; SONG, C; WANG, C. Digital light processing additive manufacturing of thin dental porcelain veneers. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 43, n. 3, p. 1161–1167, mar. 2023.

WORKIE, A. B.; SHIH, SHAO-JU. A study of bioactive glass–ceramic’s mechanical properties, apatite formation, and medical applications. *RSC Advances*, v. 12, n. 36, p. 23143–23152, 2022

WOŹNIAK, M; DE HAZAN, Y; GRAULE, T; KATA, D. Rheology of UV curable colloidal silica dispersions for rapid prototyping applications. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 31, n. 13, p. 2221–2229, 1 nov. 2011.

XIONG, S; ZHANG, Y; ZENG, J; ZHOU, J; LIU, S; WEI, P; LIU, H; YI, F; WAN, Z; XIONG, L; ZHANG, B; LI, J. DLP fabrication of HA scaffold with customized porous structures to regulate immune microenvironment and macrophage polarization for enhancing bone regeneration. *Materials Today. Bio*, v. 24, p. 100929, 1 fev. 2024.

XU, F; REN, H; ZHENG, M; SHAO, X; DAI, T; WU, Y; TIAN, L; LIU, Y; GUNSTER, J; LIU, Y; LIU, Y. Development of biodegradable bioactive glass ceramics by DLP printed containing EPCs/BMSCs for bone tissue engineering of rabbit mandible defects. v. 103, p. 103532–103532, 1 mar. 2020.

XU, H; CAI, P; GUO, J; GUO, L; ZHANG, Q. Research on additive manufacturing technology of high solid loading silica glass slurry. *Materials Letters*, 373, 137057, 2024

XU, R. Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement. *Particuology*, v. 6, n. 2, p. 112–115, abr. 2008.

YAO, J.; HAKKARAINEN, M. Methacrylated wood flour-reinforced “all-wood” derived resin for digital light processing (DLP) 3D printing. *Composites Communications*, v. 38, p. 101506, fev. 2023.

ZAKERI, S; VIPPOLA, M; LEVÄNEN, E. A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography. *Additive Manufacturing*, Volume 35, October 2020, 101177

ZANOTTO, E. D; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 471, 1 September 2017, Pages 490-495

ZANOTTO, E. D; RAVAGNANI, C; PEITL, O; PANZERI, H; LARA, E. Processo e composições para preparação de biosilicatos particulados, bioativos ou reabsorvíveis para uso no tratamento de doenças bucais, Patente WO2004074199A1, 2004.

ZAREK, M; LAYANI, M; ELIAZAR, S; MANSOUR, N; COOPERSTEIN, I; SHUKRUN, E; SZLAR, A; COHN, D; MAGDASSI, S. 4D printing shape memory polymers for dynamic jewellery and fashionwear. *Virtual and Physical Prototyping*, v. 11, n. 4, p. 263–270, out. 2016.

ZHANG, C; YUAN, Y; ZENG, Y; CHEN, J. DLP 3D printed silica-doped HAP ceramic scaffolds inspired by the trabecular bone structure. *Ceramics International*, v. 48, n. 19, p. 27765–27773, 11 jun. 2022.

ZHANG, F; ZHANG, K; ZUO, Y; JIN, X; YANG, J. Effect of inert glass on the physical and mechanical properties of zirconia dental ceramics fabricated by digital light processing. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 107, n. 7, p. 4689–4704, 13 mar. 2024.

ZHANG, H; WANG, P; ZHANG, H; YANG, H; WANG, H; ZHANG, L. Structured Zeolite Monoliths with Ultrathin Framework for Fast CO₂ Adsorption Enabled by 3D Printing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 17, p. 8223–8229, 13 abr. 2020.

ZHANG, H; XIONG, Y; DONG, L; SHEN, Y; HU, H; GAO, H; ZHAO, S; LI, X. Microstructural, mechanical properties and strengthening mechanism of DLP produced β -tricalcium phosphate scaffolds by incorporation of MgO/ZnO/58S bioglass. *Ceramics International*, v. 47, n. 18, p. 25863–25874, 1 set. 2021.

ZHANG, J. et al. Digital Light Processing Based Three-dimensional Printing for Medical Applications. *International Journal of Bioprinting*, v. 6, n. 1, p. 1, 29 nov. 2019.

ZHANG, K; HE, R; XIE, C; WANG, G; DING, G; WANG, M; SONG, W; FANG, D. Photosensitive ZrO₂ suspensions for stereolithography. *Ceramics International*, v. 45, n. 9, p. 12189–12195, jun. 2019.

ZHANG, L; HUANG, J; XIAO, Z; HE, Y; LIU, K; HE, B; XIANG, B; ZHAI, J; KONG, L. Effects of debinding condition on microstructure and densification of alumina ceramics shaped with photopolymerization-based additive manufacturing technology. *Ceramics International*, v. 48, n. 10, p. 14026–14038, maio 2022.

ZHANG, N.-Z; WANG, C; RAN, T.-F; ZENG, F.-C; WANG, M; QIN, L; CHENG, C.-K. Intervertebral osteointegration and biomechanical performance of bioactive lithium disilicate glass-ceramic scaffold fabricated by digital light processing. *Ceramics International*, v. 50, n. 24, p. 53674–53684, dez. 2024.

ZHANG, S. et al. A convenient, low-cost graphene UV-cured additive manufacturing electronic process to achieve flexible sensors. v. 451, p. 138521–138521, 1 jan. 2023.

ZHOU, C.; CHEN, Y. Additive Manufacturing Based on Multiple Calibrated Projectors and Its Mask Image Planning. Volume 1: 36th Design Automation Conference, Parts A and B, p. 439–449, 1 jan. 2010.

ZHOU, S. et al. Thermal debinding for stereolithography additive manufacturing of advanced ceramic parts: A comprehensive review. *Materials & Design*, v. 238, p. 112632–112632, 1 fev. 2024.

ZHOU, X; YAO, Y; TONG, X; YE, Z; YU, J; HUANG, Y; CHEN, Z; WANG, W; ZHU, L; LIN, J; ZHAO, Z; MA, J. Additively manufactured lithium disilicate glass-ceramics for dental applications: Role of heat treatment on densification, microstructural evolution, and strengthening-toughening. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 45, n. 6, p. 117187, jun. 2025.

ZHU, H; LI, M; HUANG, X; QI, D; NOGUEIRA, L. P; YUAN, X; LIU, W; LEI, Z; JIANG, J; DIA, H; XIAO, J. 3D printed tricalcium phosphate-bioglass scaffold with gyroid structure enhance bone ingrowth in challenging bone defect treatment. *Applied Materials Today*, v. 25, p. 101166, dez. 2021.

ZHU, L; RONG, Y; WANG, Y; BAO, Q; AN, J; HUANG, D; HUANG, X. DLP printing of tough organogels for customized wearable sensors. *European Polymer Journal*, v. 187, p. 111886–111886, 1 abr. 2023.