

## **Desenvolvimento de dispositivos em aço inoxidável por fabrico aditivo, para aplicação ortopédica**

**PEDRO TOMÁS ALVAREZ FERREIRA CASIMIRO**  
(Licenciado em Tecnologia Biomédica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientadores:

Doutora Cecília Ribeiro da Cruz Calado  
Doutora Maria Alexandra Sousa Rodrigues  
Doutora Bárbara Perry Alves Gouveia

Júri:

Presidente:

Doutor João Pedro Barrigana Ramos da Costa

Vogais:

Doutora Maria Alexandra Sousa Rodrigues  
Doutor João Filipe de Almeida Milho

# **Desenvolvimento de dispositivos em aço inoxidável por fabrico aditivo, para aplicação ortopédica**

**PEDRO CASIMIRO**  
(Licenciado em Tecnologia Biomédica)

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica

Orientadores:

Doutora Cecília Ribeiro da Cruz Calado (ISEL)  
Doutora Maria Alexandra Sousa Rodrigues (ISEL)  
Doutora Bárbara Perry Alves Gouveia (IST)

Júri:

Presidente:

Doutor João Pedro Barrigana Ramos da Costa (ISEL)

Vogais:

Doutora Maria Alexandra Sousa Rodrigues (ISEL)  
Doutor João Filipe de Almeida Milho (ISEL)

**Dezembro de 2024**



# Agradecimentos

A conclusão deste trabalho representa o culminar de uma longa e desafiadora jornada que só foi possível graças ao apoio, paciência e incentivo de muitas pessoas e instituições, às quais gostaria de expressar a minha mais sincera gratidão.

Em primeiro lugar, à minha família, a quem devo tudo. Não há palavras suficientes para agradecer por todo o suporte que me deram ao longo da minha vida, em todas as áreas e em todos os momentos. A vossa presença constante, os vossos conselhos sábios e o vosso amor incondicional foram a força motriz que me fez persistir mesmo nos momentos mais difíceis. Nunca me deixaram desistir, incentivaram-me a seguir em frente e orientaram-me, com paciência e carinho, para o caminho certo. Sem vocês, nada disto seria possível.

Gostaria, também, de estender os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que acreditaram em mim, mesmo quando eu próprio duvidava. A confiança e apoio de amigos, colegas e mentores tiveram um impacto profundo na minha trajetória, proporcionando-me a motivação e o encorajamento necessários para concluir este trabalho.

Agradeço de forma especial às minhas orientadoras, a Professora Alexandra Rodrigues e a Professora Bárbara Gouveia, por toda a paciência, dedicação e orientação ao longo deste processo. Reconheço que, por vezes, as minhas dúvidas poderiam parecer banais, mas ambas demonstraram uma incrível capacidade de me guiar com clareza e compreensão, nunca hesitando em despende o seu tempo para me ajudar a superar cada obstáculo. A vossa sabedoria e experiência foram cruciais para a realização desta tese.

Não posso deixar de mencionar a Professora Cecília, que com a sua generosidade e empenho, dedicou tempo e esforço para me auxiliar nas fases mais delicadas do projeto. O seu apoio técnico e académico foi fundamental, e sou profundamente grato por todas as contribuições valiosas que proporcionou ao longo desta jornada.

Por fim, gostaria de expressar um agradecimento especial à A. C. de Tecnologia Mecânica e Gestão Industrial do Departamento de engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico (IST), cujo apoio financeiro foi decisivo para o desenvolvimento deste trabalho. O financiamento do IST não apenas permitiu a execução deste trabalho, como também me proporcionou as condições ideais para explorar novas fronteiras científicas e técnicas. A confiança e os recursos disponibilizados foram fundamentais para o êxito deste estudo.

A todos, o meu mais profundo e sincero agradecimento.

## Declaração de integridade

Declaro que esta(e) dissertação é o resultado da minha investigação pessoal e independente. O seu conteúdo é original e todas as fontes listadas nas referências bibliográficas foram consultadas e estão devidamente mencionadas no texto. Mais declaro que todas as referências científicas e técnicas relevantes para o desenvolvimento do trabalho estão devidamente citadas e constam das referências bibliográficas.

O autor

*Pedro Tomás Casimiro*

---

Lisboa, 29 de setembro de 2024

# **Desenvolvimento de dispositivos em aço inoxidável por fabrico aditivo, para aplicação ortopédica**

## **Resumo**

Com o crescente interesse na tecnologia de fabrico aditivo, a avaliação da biocompatibilidade e das propriedades mecânicas dos materiais para aplicações médicas tornou-se crucial. Este estudo teve como objetivo investigar as propriedades mecânicas e a citotoxicidade de estruturas porosas giroide, honeycomb e triangular concebidas para potenciais aplicações ortopédicas. As estruturas foram fabricadas utilizando a tecnologia de fabrico por filamento fundido de metal (FFF) a partir de um filamento BASF Ultrafuse 316L. Este estudo demonstrou a importância e o impacto do design e da densidade das peças nas propriedades mecânicas das estruturas e na sua viabilidade celular. As estruturas que combinaram as melhores propriedades mecânicas e de biocompatibilidade foram as de preenchimento baixo e sem paredes, como a giroide 35% e a honeycomb 35%. Estas estruturas apresentaram tensões de cedência e módulos de elasticidade próximos dos requisitos mecânicos para o osso cortical e mantiveram boa viabilidade celular, com menor formação de resíduos.

**Palavras-chave:** fabrico aditivo; metal fff; ensaios de compressão; estruturas porosas; citotoxicidade; biocompatibilidade; implantes ortopédicos; aço inoxidável.

# Development of stainless-steel devices by additive manufacturing for orthopaedic applications

## Abstract

With the growing interest in additive manufacturing technology, assessing the biocompatibility and mechanical properties of materials for medical applications has become crucial. This study aimed to investigate the mechanical properties and cytotoxicity of gyroid, honeycomb and triangular porous structures designed for potential orthopaedic applications. The structures were manufactured using metal fused filament fabrication (FFF) technology from BASF Ultrafuse 316L filament. This study demonstrated the importance and impact of the design and density of the parts on the mechanical properties of the structures and their cell viability. The structures that combined the best mechanical properties and biocompatibility were those with low filling and no walls, such as gyroid 35% without a wall and honeycomb 35% without a wall. These structures showed yield strengths and moduli of elasticity close to the mechanical requirements for cortical bone and maintained good cell viability, with less residue formation.

**Keywords:** additive manufacturing; metal fff; compression tests; porous structures; cytotoxicity; biocompatibility; orthopedic implants; stainless steel.

## Lista de Símbolos e de siglas

### Alfabeto romano

$F$	força
$A_o$	área de superfície
$\Delta h$	variação de altura
$h_o$	altura do eixo Z

### Alfabeto grego

$\rho_{arq}$	densidade arquimediana
$m_{ar}$	massa da peça
$m_{H_2O}$	massa da peça submersa em água
$\rho_{H_2O}$	densidade da água
$\sigma$	tensão
$e$	extensão

### Siglas

*3D - Tridimensional*

*ABS - Acrylonitrile Butadiene Styrene*

*CAD - Computer-Aided Design*

*CJP - ProJet color jet printing*

*CLIP - Continuous liquid interface production*

*CST - Corrosão sob Tensão*

*DLP - Direct Light Processing*

*DMLS - Direct Metal Laser Sintering*

*DMP - Direct Metal Printing*

*DOD - Drop-On-Demand*

*EBAM - Electron Beam Additive Manufacture*

*EBM - Electron Beam Melting*

*FA - Fabrico Aditivo*

*FDM - Fused Deposition Modeling*

*FFF - Fused Filament Fabrication*

*FSL - Fusão Seletiva a Laser*

*LENS - Laser Engineered Net Shape*

*LIFT - Laser Induced Forward Transfer*

*LOM - Laminated Object Manufacturing*

*MIM - Metal Injection Moulding*

*MJF - Multi Jet Fusion*

*MJP - ProJet Multijet Printing*

*NPJ - Nano particle Jetting*

*PIM - Powder Injection Molding*

*PLA - Polylactic Acid*

*RM - Ressonância Magnética*

*SEM - Scanning Electron Microscopy*

*SLA - Stereolithography apparatus*

*SLM - Selective Laser Melting*

*SLS - Selective Laser Sintering*

*SSL - Sinterização Seletiva a Laser*

*SS - Stainless Steel*

*STL - Stereolithography*

*TAC - Tomografia Axial Computorizada*

# Índice

<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Contextualização da pesquisa.....	1
1.2. Objetivos da pesquisa.....	2
1.3. Relevância do estudo.....	3
1.4. Estrutura da Dissertação.....	5
<b>2. Revisão da Literatura</b> .....	7
2.1. Introdução.....	7
2.2. História da impressão 3D em Biomédica.....	9
2.3. Processo de Fabrico.....	13
2.4. Vantagens e Limitações dos Métodos de Impressão 3D de Metal.....	13
2.5. Metais utilizados em Impressão 3D em Aplicações Ortopédicas.....	15
2.6. Aço Inoxidável e Aplicações Ortopédicas.....	18
2.7. Desafios e tendências da aplicação de Aço Inoxidável em Biomédica.....	21
2.8. Tecnologia de Impressão 3D <i>Metal</i> FFF.....	22
2.8.1. Processo de Moldação por Injeção de Metal e Metal FFF .....	23
2.8.2. Aspectos Importantes no FA em Metal FFF.....	25
2.8.3. Impressão em Metal FFF .....	25
2.9. Processo de Impressão 3D.....	27
2.10. Vantagens e Limitações do Processo Metal FFF.....	29
2.11. Estudo dos Materiais Possíveis de Utilizar.....	30
2.12. Corrosão nos Aços Inoxidáveis.....	30
2.13. Aço Inoxidável 17-4 PH.....	32
2.14. Aço Inoxidável 316L.....	34
2.15. Considerações Importantes.....	37
<b>3. Trabalho Experimental</b> .....	45
3.1. Seleção do Material.....	45
3.2. Processo de Impressão 3D.....	46
3.3. Design e modelação das peças.....	47
3.4. Impressão dos Modelos.....	49
3.5. Remoção de Ligante e Sinterização das Estruturas.....	50
3.6. Caracterização das Estruturas.....	51
3.6.1. Medição das Dimensões e Densidades das Estruturas .....	51
3.6.2. Ensaio de Compressão Uniaxial .....	54
3.6.3. Avaliação da Citotoxicidade das Peças Produzidas .....	56
<b>4. Resultados e Discussões</b> .....	61

4.1.	Contração, Densidade e Porosidade.....	61
4.2.	Caracterização Mecânica.....	63
4.3.	Biocompatibilidade - Testes de Citotoxicidade.....	70
4.3.1.	Análise de Citotoxicidade: Ensaio MTT .....	70
4.3.2.	Análise Microscópica: Validação da Viabilidade Celular.....	72
<b>5.</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>75</b>
5.1.	Resumo dos principais resultados.....	75
5.2.	Recomendações para futuras pesquisas.....	77
	<b>Referências Bibliográficas</b> .....	<b>79</b>

# Índice de figuras

<b>Figura 2.1</b> - Representação do princípio de funcionamento do processo FDM.....	<b>11</b>
<b>Figura 2.2</b> - Processos de FA mais utilizados atualmente para aplicações ortopédicas (A, B, C, D, E, F).....	<b>12</b>
<b>Figura 2.3</b> - Etapas do processo de fabrico de implantes de metal por impressão 3D.....	<b>14</b>
<b>Figura 2.4</b> - Correção de escoliose e estabilização de fraturas com instabilidade mecânica.....	<b>20</b>
<b>Figura 2.5</b> - Placa de compressão de bloqueio de 2,0 mm em aço inoxidável.....	<b>20</b>
<b>Figura 2.6</b> - Processos gerais PIM e FFF.....	<b>26</b>
<b>Figura 2.7</b> - Principais constituintes de um filamento de metal.....	<b>27</b>
<b>Figura 2.8</b> - Esquemática da impressora.....	<b>27</b>
<b>Figura 2.9</b> - Impressora 3D para produção de peças metálicas.....	<b>28</b>
<b>Figura 2.10</b> - Esquema do Processo de Fabrico Aditivo por Extrusão de Material (Metal FFF); peça verde (a) e peça castanha (b).....	<b>29</b>
<b>Figura 2.11</b> - Viabilidade da espuma de aço inoxidável 17-4 PH após 7 dias de incubação.....	<b>33</b>
<b>Figura 2.12</b> - Curvas de viabilidade do 316L e do 316L PIM no ensaio de citotoxicidade pelo ensaio de absorção do vermelho neutro.....	<b>35</b>
<b>Figura 2.13</b> - Rigidez (HK) do aço inoxidável sinterizado a diferentes temperaturas (1200°C, 1250°C e 1300°C).....	<b>36</b>
<b>Figura 2.14</b> - Micrografias SEM de aço inoxidável 316L sinterizado a 1200°C (a), 1250°C (b) e 1300°C (c).....	<b>36</b>
<b>Figura 2.15</b> - Esboço da secção transversal dos espécimes utilizados. O contorno das quatro camadas manteve-se constante, e o preenchimento hexagonal foi reduzido: (a) enchimento 25% (b) enchimento 50% (c) enchimento 75% (d) enchimento 100%.....	<b>38</b>
<b>Figura 2.16</b> - Curvas tensão- extensão para (a) <i>Ultrafuse</i> 316L e (b) <i>Markforged</i> 17-4 PH; (direção de impressão XY (vermelho) e XZ (azul)).....	<b>39</b>
<b>Figura 2.17</b> - Morfologia da superfície na fratura ( <i>Ultrafuse</i> 316L (a) impressão na direção XY (b) impressão na direção ZX).....	<b>39</b>
<b>Figura 2.18</b> – Ensaio de fadiga - Tensão vs N° de ciclos de carga – Métodos convencionais.....	<b>40</b>
<b>Figura 2.19</b> – Ensaio de fadiga - Tensão vs N° de ciclos de carga – Métodos de FA.....	<b>40</b>
<b>Figura 2.20</b> - Ciclos de Fadiga (Azul – 316L por SLM; Amarelo – 316L por SLM; Laranja – 17-4 PH por Metal FFF; Cinzento – 316L por Metal FFF).....	<b>41</b>
<b>Figura 2.21</b> - Fratura de Fadiga do aço 17-4 PH (a), Fratura de Fadiga do aço 316L (b).....	<b>41</b>
<b>Figura 2.22</b> - Esquemática da geometria rómbica dodecaédrica. (a) célula unitária, (b) geometria graduada dense-in (DI), (c) geometria graduada dense-out (DO).....	<b>42</b>

<b>Figura 2.23</b> - Comportamento mecânico sob compressão das estruturas DI (vermelho) e DO (azul)....	<b>42</b>
<b>Figura 2.24</b> - Imagens SEM pré-compressão e pós-compressão das estruturas DI (vermelho) e DO (azul).....	<b>43</b>
<b>Figura 2.25</b> - Avaliação biológica dos scaffolds DI e DO. O histograma em A mostra a viabilidade das células incubadas durante 24 h e 72 h com meio condicionado não diluído ou diluído 1:2 e 1:5 derivado dos scaffolds DI e DO. Os dados são expressos em % em relação às células cultivadas com meio normal. Em B, a viabilidade das células semeadas nos scaffolds DI e DO foi monitorizada após 24 h e 7 dias; os dados são expressos em Absorbância.....	<b>43</b>
<b>Figura 3.1</b> - Análise SEM de secção transversal do filamento Ultrafuse 316L (a) ampliação 50x; (b) ampliação 2500x.....	<b>46</b>
<b>Figura 3.2</b> - Etapas do processo de impressão 3D; slicing no ideamaker (a); impressora Raise 3D Forge1 (b); peças após impressão (c); peças após pós-processamento (d).....	<b>47</b>
<b>Figura 3.3</b> - Estruturas sem camada: (a) design triangular; (b) design honeycomb; (c) design giroide; (d) 65% preenchimento; (e) 50% preenchimento; (f) 35% preenchimento; (g) visão lateral das estruturas.....	<b>47</b>
<b>Figura 3.4</b> - Estruturas com camada: (a) design triangular; (b) design honeycomb; (c) design giroide; (d) 65% preenchimento; (e) 50% preenchimento; (f) 35% preenchimento; (g) visão lateral das estruturas.....	<b>48</b>
<b>Figura 3.5</b> - Parâmetros de compensação de contração das estruturas impressas.....	<b>49</b>
<b>Figura 3.6</b> - Durante impressão das estruturas na Raise 3D Forge1; após impressão das estruturas na Raise 3D Forge1.....	<b>49</b>
<b>Figura 3.7</b> - Estruturas de aço inoxidável 316L após concluídas todas as etapas de pós-processamento (sinterização e remoção de ligante).....	<b>50</b>
<b>Figura 3.8</b> - Estruturas de aço inoxidável 316L com e sem parede logo após sinterização.....	<b>51</b>
<b>Figura 3.9</b> - Estruturas de aço inoxidável 316L com parede logo após sinterização.....	<b>51</b>
<b>Figura 3.10</b> - Microscópio Mitutoyo TM utilizado para as medições das estruturas impressas.....	<b>52</b>
<b>Figura 3.11</b> - Máquina com provetes utilizados para os testes de compressão (Satek Series 1200kN Instron e provete de aço inoxidável 316L com camada).....	<b>54</b>
<b>Figura 3.12</b> - Etapas dos ensaios de citotoxicidade (meio E – DMEM e SFB no período de incubação de 4 dias) (novo meio – adição de DMEM e SFB).....	<b>56</b>
<b>Figura 3.13</b> - Modelação 3D das estruturas com apenas camadas externas e preenchimento de 35% (a,b,c) e triangular, honeycomb e giroide e preenchimento de 50% (d,e,f).....	<b>57</b>
<b>Figura 3.14</b> - Estruturas com camadas externas e preenchimento de 35% (a,b,c) e triangular, honeycomb e giroide e preenchimento de 50% sem camada (d,e,f) depois de sinterizadas.....	<b>57</b>
<b>Figura 3.15</b> - Os 7 frascos com 8 ml de meio DMEM com 10% SFB, ou com as 6 peças de aço ou sem as peças de aço, incubados numa estufa durante 4 dias.....	<b>58</b>
<b>Figura 3.16</b> - Placa de 96 poços com meio E.....	<b>59</b>

<b>Figura 3.17</b> - Placa de 96 poços no leitor de placas Biotek Sinergy 2 para leitura de absorvância.....	<b>59</b>
<b>Figura 3.18</b> - Placa de 12 poços com meio novo e peças de aço inoxidável.....	<b>60</b>
<b>Figura 3.19</b> - Microscópio Axiovert 40 CFL de fase invertida.....	<b>60</b>
<b>Figura 4.1</b> - Curvas Tensão – Extensão nominais por design das estruturas Giroide com e sem parede (G); Honeycomb com e sem parede (H); Triangular com e sem parede (T).....	<b>64</b>
<b>Figura 4.2</b> - Curvas Tensão – Extensão nominal por infill (preenchimento) das estruturas Giroide com e sem parede (G); Honeycomb com e sem parede (H); Triangular com e sem parede (T).....	<b>66</b>
<b>Figura 4.3</b> - Estruturas com parede e sem parede no final dos testes de compressão, com 50% de redução em altura; verde – amostras com fratura.....	<b>67</b>
<b>Figura 4.4</b> – Curvas Tensão-Extensão nominais do design Honeycomb.....	<b>67</b>
<b>Figura 4.5</b> - Resultados da absorvância dos quintuplicados das amostras a 570 nm e a 630 nm.....	<b>70</b>
<b>Figura 4.6</b> - Percentagem da viabilidade celular em relação à mediana do controlo obtido na cultura celular exposta ao meio incubado com as peças.....	<b>71</b>
<b>Figura 4.7</b> – Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; verde – amostra A: a) meio, b) e c) paredes da peça, d) vértice da peça.....	<b>72</b>
<b>Figura 4.8</b> - Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; verde – amostra B: a) meio, b) e c) paredes da peça, d) vértice da peça.....	<b>73</b>
<b>Figura 4.9</b> - Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; verde – amostra C: a) meio, b) e c) paredes da peça, d) vértice da peça.....	<b>73</b>
<b>Figura 4.10</b> - Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; vermelho – resíduos libertados pela peça; verde – amostra D: a) meio, b) zona interna da peça; amostra E: c) meio, d) parede da peça; amostra F: e) meio, f) zona interna da peça.....	<b>74</b>

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 2.1</b> - Métodos de FA e a sua respetiva descrição.....	<b>12</b>
<b>Tabela 2.2</b> - Características mecânicas, biológicas e aplicações dos metais mais utilizados em aplicações ortopédicas.....	<b>17</b>
<b>Tabela 2.3</b> - Composição química do aço inoxidável 17-4 PH.....	<b>32</b>
<b>Tabela 2.4</b> - Propriedades químicas do aço inoxidável 316L.....	<b>34</b>
<b>Tabela 2.5</b> - Resultado dos testes de resistência à tração (média ± desvio padrão).....	<b>37</b>

<b>Tabela 2.6</b> - Média e desvio padrão (média ± desvio padrão) da rugosidade superficial. ....	<b>44</b>
<b>Tabela 3.1</b> - Composição típica do filamento Ultrafuse 316L após sinterização.....	<b>46</b>
<b>Tabela 3.2</b> - Medidas no eixo x,y e z das estruturas triangular, <i>honeycomb</i> e giroide com <i>preenchimento</i> de 35%,50% e 65% (em milímetros).....	<b>54</b>
<b>Tabela 4.1</b> - Contração considerando as três dimensões espaciais (x,y,z) das estruturas com camada, triangular, <i>honeycomb</i> e giroide com preenchimento de 35%, 50% e 65%.....	<b>62</b>
<b>Tabela 4.2</b> - Densidade e porosidade das estruturas triangular, <i>honeycomb</i> e giroide com preenchimento de 35%,50% e 65%.....	<b>63</b>
<b>Tabela 4.3</b> - Tensão de limite de elasticidade convencional a 0,2% e módulo de elasticidade das Estruturas com e sem parede.....	<b>69</b>
<b>Tabela 4.4</b> - Mediana, distância Interquartil e p-value relativo à viabilidade celular em relação ao controlo.....	<b>71</b>

# 1.Introdução

## 1.1. Contextualização da pesquisa

A ortopedia é um campo da medicina que se dedica ao tratamento de lesões e doenças do sistema musculoesquelético, incluindo ossos, articulações, músculos, ligamentos e tendões. Este campo é de extrema importância, uma vez que essas condições afetam a qualidade de vida de um grande número de pessoas em todo o mundo. A ortopedia engloba uma ampla variedade de procedimentos médicos, desde o tratamento de fraturas e lesões até cirurgias complexas de reconstrução articular. Quando a lesão óssea excede a sua capacidade de reparação natural o tratamento ideal é o transplante ósseo a partir de outras zonas do próprio paciente, de forma que o osso transplantado possua as mesmas características. A aplicação deste método é limitada por si mesmo, dada a quantidade limitada de zonas ósseas que o paciente tem disponíveis para transplante. Uma segunda possibilidade advém de o transplante ósseo poder ser de outro paciente, mas frequentemente tem implicações a nível de imunidade por parte do recetor, havendo assim rejeição do transplante. Desta forma, alimentado pelas limitações de métodos convencionais, ao longo dos anos, a inovação tecnológica e melhoria da compreensão da biomecânica do corpo humano foi evoluindo, procurando-se alternativas mais viáveis, de forma a aumentar a eficácia dos tratamentos ortopédicos [1].

Nos últimos anos, tem havido um avanço significativo no desenvolvimento de dispositivos ortopédicos personalizados, impulsionado em grande parte pelos avanços na tecnologia de fabrico aditivo (FA) , ou impressão 3D. Esta permite o fabrico de dispositivos ortopédicos altamente personalizados e adaptados a cada paciente, melhorando a eficácia dos tratamentos e reduzindo a necessidade de procedimentos cirúrgicos invasivos A impressão 3D não oferece apenas a capacidade de criar dispositivos personalizados, mas também possibilita o fabrico de estruturas complexas que podem ser difíceis ou impossíveis de produzir com métodos tradicionais. Além disso, a capacidade de utilizar uma variedade de materiais, incluindo aço inoxidável e polímeros, amplia as possibilidades de design e funcionalidade dos dispositivos ortopédicos [1].

Este cenário de avanços na impressão 3D e a sua aplicação na ortopedia cria uma oportunidade única para melhorar os tratamentos ortopédicos, aumentar a eficácia dos dispositivos utilizados e reduzir o impacto negativo nas vidas dos pacientes. No entanto, para

aproveitar plenamente esse potencial, é fundamental realizar pesquisas que explorem a aplicação de impressão 3D em dispositivos ortopédicos e avaliar a sua eficácia clínica.

De acordo com Hamed Shahmir *et al.*, entre 70 e 80% dos materiais estruturais aplicados a implantes são materiais metálicos. Esta pesquisa procura contribuir para o avanço na aplicação de novos dispositivos no ramo da ortopedia ao investigar o fabrico de dispositivos ortopédicos inovadores por meio de impressão 3D de aço inoxidável, avaliando o seu desempenho mecânico e biocompatibilidade[2,3].

A pesquisa procura abordar os desafios atuais no fabrico de dispositivos em aço inoxidável por impressão 3D em ortopedia e propor soluções baseadas na tecnologia de FA para melhorar a qualidade de vida dos pacientes e otimizar os tratamentos ortopédicos [2].

## 1.2. Objetivos da pesquisa

O presente estudo tem como objetivo principal explorar o fabrico de peças de aço inoxidável por Metal FFF, um método de FA relativamente novo com potencial de revolucionar o fabrico de peças metálicas na criação de dispositivos ortopédicos.

Os objetivos específicos da pesquisa são delineados a seguir:

### **Investigar o Estado da Arte da Impressão 3D de Metais em Ortopedia:**

- Realizar uma revisão abrangente da literatura para compreender os avanços recentes na aplicação da impressão 3D em dispositivos ortopédicos.
- Analisar as técnicas, materiais e metodologias utilizadas em estudos relevantes.

### **Selecionar e Avaliar Materiais Adequados:**

- Investigar as propriedades mecânicas, biocompatibilidade e durabilidade do aço inoxidável 17-4 e 316L utilizados na impressão 3D para dispositivos ortopédicos.
- Realizar testes laboratoriais para avaliar a resistência mecânica e biocompatibilidade dos materiais selecionados.
- Estudar a possível aplicação de dispositivos ortopédicos impressos em 3D em testes *in vitro* com culturas de células animais para avaliar a sua eficácia em aplicações ortopédicas específicas.
- Recolher dados relevantes e comparar os resultados com dispositivos fabricados com outras técnicas.

### **Analisar Limitações e Desafios Técnicos:**

- Identificar e analisar possíveis desafios técnicos associados à impressão 3D de dispositivos ortopédicos em aço inoxidável com a técnica de fabrico aditivo *Metal* FFF.

- Propor soluções ou melhorias para mitigar essas limitações.

Ao alcançar estes objetivos, esta pesquisa visa fornecer conhecimentos sobre a aplicação prática da impressão 3D em dispositivos ortopédicos, especialmente aqueles produzidos a partir de *Metal* FFF.

Os resultados obtidos têm o potencial de impactar positivamente a prática clínica, proporcionando soluções personalizadas e inovadoras para a área de ortopedia.

### **1.3. Relevância do estudo**

A impressão 3D surge como uma tecnologia promissora para a criação de dispositivos ortopédicos personalizados, com potencial para melhorar significativamente os resultados de vários tratamentos [3].

A tecnologia *Metal* FFF (*Fused Filament Fabrication*), é relativamente nova, tendo o seu primeiro marco importante em 2015 quando as empresas *Markforged* e *Desktop Metal* lançaram as primeiras impressoras adequadas à impressão de metais [4,5].

Esta tecnologia oferece várias vantagens sobre os métodos tradicionais de fabrico de dispositivos ortopédicos, tais como: [6]

**Personalização:** Permite a criação de implantes e próteses personalizados para a anatomia individual do paciente, otimizando o ajuste e o desempenho.

**Custo de Fabrico significativamente mais baixo:** Permite reduzir significativamente o custo de produção de componentes em relação a métodos atualmente mais utilizados tais como *Binder Jetting*.

**Complexidade Geométrica:** Possibilita a criação de estruturas complexas com alta porosidade, imitando a arquitetura natural do osso e promovendo a osteointegração.

**Materiais Biocompatíveis:** Permite a utilização de uma variedade de materiais biocompatíveis, incluindo o aço inoxidável, que oferece propriedades mecânicas adequadas para aplicações ortopédicas.

Esta tecnologia utilizada para impressão de componentes ortopédicos também tem a vantagem de ser possível controlar a porosidade e rugosidade das estruturas, otimizando a proliferação celular e integração com o tecido ósseo circundante, quando necessário [8,7].

É importante mencionar que a redução do tempo de recuperação também é um fator crucial para a relevância deste estudo, visto que a personalização e osteointegração otimizada ajuda a reduzir o tempo necessário de recuperação do paciente, após cirurgia. Para além disso, criar um dispositivo ortopédico mais funcional e adaptado às características anatómicas e fisiológicas melhora a qualidade de vida do paciente [8].

Apesar das vantagens da Impressão 3D de peças metálicas, para dispositivos ortopédicos, ainda há uma lacuna de pesquisa significativa na área. A investigação atual em Fabrico por Deposição de Material Fundido (FDM) revela uma concentração significativa no uso de materiais termoplásticos convencionais, como ABS e PLA [8].

Embora esses materiais sejam amplamente estudados, há um evidente gap de pesquisa quando se trata de explorar uma variedade mais ampla de filamentos disponíveis no mercado. O potencial de novos materiais, como filamentos flexíveis, compostos e de alta temperatura, permanece em grande parte inexplorado em relação à sua aplicação na FDM [8,7].

Além disso, enquanto certos parâmetros de impressão, como espessura da camada e orientação da construção, têm recebido considerável atenção, há uma falta de exploração em outros aspetos igualmente importantes [8].

Por exemplo, a influência da cor do filamento, espessura da parede e diferentes designs e propriedades das peças impressas permanecem subestimadas. A otimização simultânea desses diversos parâmetros de processo é uma área que carece de investigação substancial, com poucos estudos dedicados à otimização multiobjectivo [8].

Além disso, enquanto a maioria das pesquisas se concentra nas propriedades mecânicas, precisão dimensional e acabamento superficial das peças impressas, há uma série de outras características das peças que também merecem atenção, tais como propriedades de fadiga, propriedades térmicas, materiais de suporte, propriedades ambientais e complexidade da forma das peças são aspetos cruciais que afetam diretamente a qualidade e funcionalidade das peças impressas. No entanto, esses aspetos permanecem subestimados na pesquisa atual sobre FDM [8].

A investigação decorrente desta tecnologia realmente tem tido avanços significativos, mas existe um claro déficite de investigação em várias áreas essenciais. Explorar o comportamento de novos materiais tais como o aço inoxidável 316L e o aço inoxidável 17-4 PH impressos por este método e otimizar parâmetros de processo considerando uma gama mais ampla de características das peças são direções promissoras para preencher o gap de pesquisa e contribuir para o avanço da tecnologia de impressão 3D.

Mais estudos são necessários para otimizar os parâmetros de impressão com Metal FFF, incluindo investigar a influência de diferentes parâmetros nas propriedades dos dispositivos,

como porosidade, rugosidade e resistência mecânica e avaliar a biocompatibilidade a longo prazo dos dispositivos impressos em 3D em modelos animais e ensaios clínicos [8].

Para além disso e dado que a tecnologia Metal FFF para uso comercial tem cerca de 9 anos até à data do presente estudo, ainda existe a necessidade de desenvolver novas ligas à base de aço inoxidável com propriedades otimizadas para a regeneração óssea.

Neste contexto, a impressão 3D de aço inoxidável para dispositivos ortopédicos é uma área promissora com o potencial de revolucionar o tratamento de doenças e lesões ósseas. Contudo, mais pesquisas são necessárias para explorar todo o potencial desta tecnologia e garantir a sua aplicação segura e eficaz em contexto clínico.

#### 1.4. Estrutura da Dissertação

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, cada um focado em diferentes aspetos do desenvolvimento de peças de aço inoxidável utilizando impressão 3D Metal FFF focado em aplicações ortopédicas.

No primeiro capítulo, é realizada uma contextualização da relevância deste estudo, destacando a sua importância para o campo em questão. São exploradas as principais utilidades desta investigação, considerando as aplicações práticas e teóricas. Além disso, é identificado um gap existente no mercado, justificando a necessidade de mais pesquisas sobre o tema. Por fim, apresenta-se a estrutura da tese, delineando os principais capítulos e tópicos abordados ao longo do trabalho.

No capítulo 2 é realizada uma revisão detalhada da literatura existente, abordando o estado da arte na utilização de impressão 3D para desenvolvimento de peças de aço inoxidável em aplicações biomédicas. Este capítulo inclui uma análise histórica da evolução da impressão 3D na área biomédica, destacando os marcos tecnológicos que permitiram avanços significativos até à presente data deste estudo. Os principais métodos de impressão 3D relevantes para o fabrico de implantes ortopédicos, como a Sinterização Seletiva a Laser (SSL), a Fusão Seletiva a Laser (FSL) e Fabrico de Filamentos metálicos por fusão, comumente designada de Metal FFF, serão discutidos, juntamente com as etapas comuns a estes processos de fabrico de metais e as suas vantagens e limitações. Além disso, serão analisados os materiais mais utilizados e as suas aplicações específicas na engenharia de tecidos e ortopedia. Também irá ser feita uma comparação entre as propriedades das duas ligas de aço disponíveis de forma a selecionar a mais adequada para o propósito do estudo – aço inoxidável 316L ou aço inoxidável 17-4 PH.

No capítulo 3, é descrito o trabalho experimental realizado durante a pesquisa. A seção começa com uma justificativa do material escolhido – aço inoxidável 316L, explorando as propriedades da liga metálica e a sua respectiva preparação para a impressão 3D. De seguida, procede-se à explicação detalhada do processo de impressão 3D adotado, incluindo os parâmetros de impressão, design e modelação das peças. A impressão dos modelos será descrita, com uma análise dos desafios enfrentados e das soluções implementadas. Em seguida, será abordado o processo de remoção de ligante e sinterização, crucial para a transformação das peças impressas em estruturas densas e resistentes. Finalmente, o capítulo apresenta uma discussão teórica sobre a caracterização das estruturas, cobrindo métodos de medição, análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e caracterização mecânica.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e a sua análise crítica. A primeira parte do capítulo aborda os ensaios de resistência mecânica, com foco nos testes de compressão realizados nas peças impressas. Os resultados serão discutidos em termos de resistência à compressão, módulo de elasticidade e adequação das peças para aplicações em implantes ortopédicos. A segunda parte do capítulo dá enfoque na biocompatibilidade, especificamente através de testes de citotoxicidade. Serão analisados os resultados desses testes, destacando a interação das peças de aço inoxidável com células vivas e a sua segurança para aplicações clínicas.

Por último, no capítulo 5 são apresentadas as principais descobertas da pesquisa, proporcionando uma visão geral dos resultados e as suas implicações. A discussão inclui as implicações práticas dos resultados para a área ortopédica, avaliando o potencial das peças desenvolvidas para utilização em regeneração óssea. Este capítulo destaca igualmente os contributos da pesquisa para o campo da impressão 3D de metais na área biomédica e sugere um caminho para futuras pesquisas, incluindo otimização de parâmetros de impressão e design e estudos mais aprofundados sobre a interação das peças com o tecido ósseo.

## 2. Revisão da Literatura

### 2.1. Introdução

O fabrico aditivo, ou impressão 3D, é um processo que fabrica peças físicas utilizando design assistido por computador, construindo objetos camada por camada. Estes procedimentos são frequentemente denominados processos sem uso de ferramentas.

Atualmente, as tecnologias de FA estão a ser exploradas e utilizadas em diversas indústrias, incluindo a médica, automóvel, aeroespacial e marítima, assim como na produção de peças de reposição industriais [9].

Uma das grandes vantagens do FA é a capacidade de criar peças complexas e personalizadas sem custo adicional por essa complexidade. No entanto, esta abordagem requer a marcação e rastreamento das diferentes peças, ao contrário da produção em massa de peças idênticas [10].

Embora a fabrico aditiva ofereça um potencial significativamente maior para personalização e geometria complexa em comparação com a fabrico convencional, os custos podem ser mais elevados quando se trata de produção em massa, onde a economia de escala da produção tradicional tende a ser mais eficaz. Para uma análise mais precisa, é necessário reconsiderar todo o design do produto e avaliar a economia ao longo do ciclo de vida completo do produto [11].

A fabrico aditiva está a evoluir rapidamente, com novos participantes a entrar no mercado constantemente. Empresas como *Carbon*, *Desktop Metal* e *Formlabs* têm recebido investimentos significativos, e grandes empresas como HP e GE estão a desenvolver internamente estas tecnologias. Embora os princípios fundamentais dos processos de FA permaneçam os mesmos, o aumento dos recursos de desenvolvimento está a impulsionar estas tecnologias para o próximo nível, abrindo novas possibilidades especialmente no campo da biomedicina [11].

Neste setor, onde cada paciente é único, o FA tem um enorme potencial para personalização de dispositivos ortopédicos e o objetivo principal proceder à sua normalização. As tecnologias de impressão 3D na Biomedicina têm registado avanços significativos, especialmente na criação de dispositivos, fármacos e no desenvolvimento de modelos médicos personalizados conforme as necessidades de cada paciente. Estes métodos englobam uma série de processos que utilizam diferentes tecnologias para criar objetos tridimensionais baseados em modelos de dados digitais do objeto, geralmente criados em software de modelagem 3D (CAD - *Computer-Aided Design*), como explicado nos Processos de Fabrico (2.3.) [10].

Diversos investigadores têm explorado uma variedade de aplicações, desde implantes personalizados até melhorias no planejamento cirúrgico, demonstrando o vasto potencial destas tecnologias. Além disso, o FA tem sido explorado para a produção de tecidos e órgãos artificiais. Na medicina, a digitalização de imagens médicas permite a reconstrução de modelos 3D da anatomia dos pacientes, facilitando o desenvolvimento de soluções médicas altamente personalizadas [10].

No entanto, permanecem desafios substanciais na área, incluindo:

**Padronização e Personalização:** A padronização dos dispositivos ortopédicos nem sempre atende às necessidades individuais dos pacientes [11].

Cada paciente é único, e as variações anatômicas frequentemente requerem soluções de tratamento personalizadas. Isso cria uma necessidade crescente por dispositivos ortopédicos sob medida, que se ajustem perfeitamente às características anatômicas do paciente [11].

**Complexidade das Estruturas:** A complexidade das estruturas musculoesqueléticas e das articulações requer frequentemente dispositivos ortopédicos com designs igualmente complexos [11].

Métodos de fabricação tradicionais podem ser limitados na criação de estruturas intrincadas e personalizadas [11].

**Biocompatibilidade e Durabilidade:** Os materiais utilizados no fabrico de dispositivos ortopédicos devem ser biocompatíveis e com alta durabilidade [11].

Metais como o aço inoxidável têm sido bastante utilizados, no entanto ainda apresentam alguns problemas de biocompatibilidade quando utilizados métodos convencionais, sendo necessário explorar métodos alternativos como FA para garantir que estes dispositivos atendem a padrões rigorosos de qualidade [11].

**Stress Shielding:** De acordo com a lei de Wolff, o osso adapta a sua estrutura para resistir às forças que sobre ele atuam. Nas áreas sujeitas a cargas ou tensões elevadas, o osso responde com o aumento da massa óssea, enquanto nas áreas com tensões mais baixas ocorre uma redução da mesma. Quando se insere um implante ou prótese, é crucial que o seu módulo de elasticidade seja semelhante ao do osso envolvente. Se o módulo de elasticidade do implante for significativamente superior, isso pode resultar na redução do tecido ósseo circundante, inibindo o crescimento celular e provocando o efeito conhecido como *stress shielding*. O aço inoxidável, devido à sua natureza, tem um módulo de elasticidade consideravelmente mais elevado em comparação com o osso humano. No entanto, o fabrico aditivo oferece a possibilidade de criar implantes com geometrias internas personalizadas, permitindo ajustar o módulo de elasticidade da peça para se aproximar mais

do osso. Desta forma, a relação simbiótica do fabrico aditivo e do aço inoxidável pode ajudar a mitigar as complicações associadas ao *stress shielding* e reduzir a necessidade de remoção futura do dispositivo [11].

Custo e Acessibilidade: Embora tenha havido avanços promissores na criação de dispositivos ortopédicos personalizados com ligas de aço inoxidável, por métodos convencionais o custo muitas vezes representa uma barreira significativa [11].

Tornar as tecnologias de FA acessíveis a uma ampla gama de pacientes é um objetivo fulcral [11].

Sendo assim, o problema central abordado por este estudo passa por conseguir responder à pergunta: Como conseguimos superar os desafios atuais com o auxílio da tecnologia de FA *Metal FFF (Fused Filament Fabrication)*, para o desenvolvimento de dispositivos ortopédicos em aço inoxidável? Esta abordagem visa superar os desafios mencionados acima, proporcionando soluções personalizadas, estruturas adaptáveis, materiais biocompatíveis e, ao mesmo tempo com viabilidade financeira. A pesquisa procura investigar a eficácia e o impacto destes dispositivos para aplicações ortopédicas, visando melhorar a qualidade de vida dos pacientes e fazer avanços nesta área.

## 2.2. História da impressão 3D em Biomédica

Os métodos tradicionais de fabrico são limitados na criação de implantes ósseos complexos e têm dificuldade em simular a estrutura do osso cortical e trabecular nos tecidos ósseos reais [9].

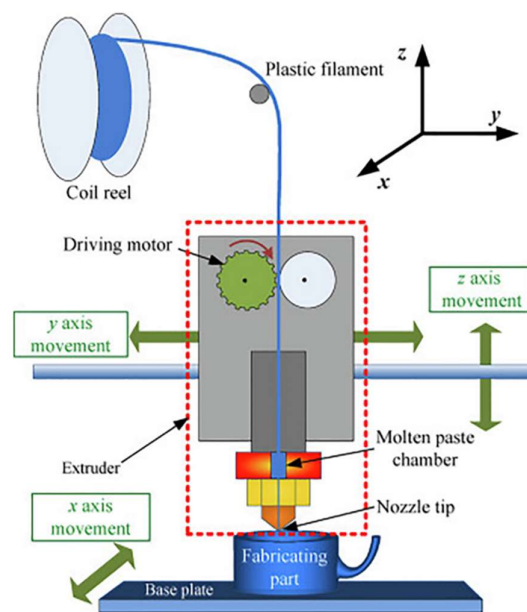
Comparativamente aos métodos convencionais, os métodos de impressão 3D de metal têm vantagens relativamente à possibilidade de produzir componentes com estruturas com micro porosidade controlada, geometrias e estruturas internas complexas e personalizáveis [10].

As origens da impressão 3D remontam a 1986, quando foi desenvolvida a primeira tecnologia de impressão tridimensional, a estereolitografia. Esta tecnologia pioneira foi criada por Charles W. Hull, sendo disponibilizada para comercialização em 1986. Desde o desenvolvimento desta técnica, inúmeros avanços tecnológicos foram surgindo, fazendo com que outras técnicas baseadas no método fundamental de fabrico camada por camada fossem criadas [10].

Uma das primeiras foi a Modelagem por Deposição de Material Fundido (ou em inglês *Fused Deposition Modeling*) que desempenhou um papel central na história da impressão 3D, especialmente devido à sua acessibilidade e popularidade. Esta tecnologia foi comercializada

pela primeira vez nos anos 90 e rapidamente se tornou uma das mais amplamente utilizadas no fabrico aditivo, principalmente para prototipagem. Este processo FDM utiliza um filamento termoplástico, que é aquecido até atingir a sua temperatura de fusão e, em seguida, extrudido camada por camada para formar uma estrutura tridimensional. Este método construtivo destaca-se pela simplicidade e eficiência, características que contribuíram para a sua adoção em diversas indústrias [12].

Tal como mostra a **Figura 2.1.**, o funcionamento do FDM envolve a extrusão contínua de um filamento aquecido através de um bico, onde o material passa para uma fase semilíquida antes de ser depositado. Durante a impressão, a principal preocupação é garantir que cada nova camada se funda adequadamente com a anterior antes de se solidificar. Caso contrário, a adesão entre as camadas pode ser comprometida, impactando negativamente a resistência e outras propriedades mecânicas da peça final [12].



**Figura 2.1** - Representação do princípio de funcionamento do processo FDM. [13].

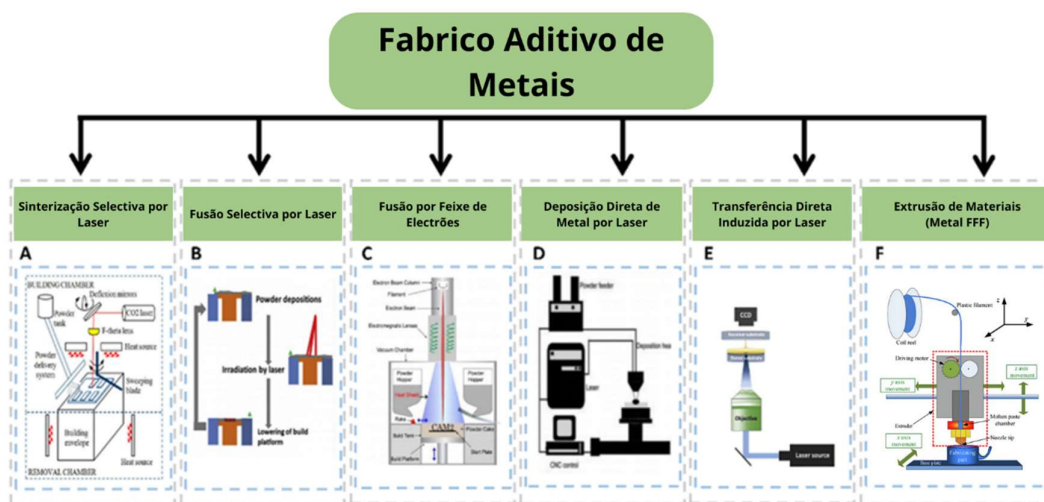
A Modelagem por Deposição de Material Fundido tem várias vantagens, como o custo relativamente baixo das máquinas e materiais, além da rapidez no processo de fabrico, o que a torna atrativa tanto para uso doméstico como industrial. No entanto, também existem limitações significativas, especialmente no que diz respeito à complexidade dos parâmetros de impressão, que podem afetar a qualidade final do produto. Esses parâmetros incluem a temperatura de extrusão, velocidade de impressão, altura das camadas e configurações de

arrefecimento, sendo ainda objeto de intensa investigação para otimizar o desempenho da tecnologia [12].

Historicamente, o desenvolvimento da FDM representou um marco importante na democratização da impressão 3D, tornando-a acessível a um público mais vasto. Hoje, a tecnologia evoluiu para aplicações com recurso a metais (*Metal FFF*) que visam responder às exigências cada vez mais específicas e personalizadas dos consumidores e indústrias. Assim sendo, a FDM mantém-se como uma das principais tecnologias de impressão 3D, servindo tanto para o desenvolvimento de protótipos como para o fabrico de produtos finais em aplicações variadas [12].

O aumento substancial no volume de investigações, com base na derivada desta tecnologia (*Metal FFF*), demonstra um especial interesse pela mesma, levando a que as normas que categorizam os processos de fabrico aditivo sejam atualizadas.

Na imagem abaixo são introduzidos e resumidos os métodos atualmente utilizados para a impressão 3D de metal, conforme representado na (**Figura 2.2.**).



**Figura 2.2** - Processos de FA mais utilizados atualmente para aplicações ortopédicas (A,B,C,D,E,F). (Adaptado de [1])

Os novos métodos de FA podem ser segmentados como demonstrado na **tabela 2.1.** de acordo com as normas ISO/ASTM 52900 - Terminologia Padrão para FA - Princípios Gerais:

**Tabela 2.1 - Métodos de FA e a sua respetiva descrição [14]**

<b>Categorias dos Processos de FA</b>	<b>Exemplos de Tecnologias</b>	<b>Descrição da Categoria</b>
<i>Binder jetting</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ProJet color jet printing (CJP)</li> </ul>	Os agentes líquidos são depositados seletivamente nos leitos de pó. Pode ser necessário aquecimento subsequente.
<i>Directed energy deposition</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Laser Engineered Net Shape (LENS)</li> <li>• Electron Beam Additive Manufacture (EBAM)</li> </ul>	A aplicação focalizada de energia derrete e funde material seletivamente numa plataforma ou peça de construção.
<i>Material extrusion</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fused Deposition Modeling (FDM)</li> <li>• Fused Filament Fabrication (FFF)</li> </ul>	O material é distribuído, normalmente através de um bocal aquecido, para uma plataforma de construção.
<i>Material jetting</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nano particle Jetting (NPJ)</li> <li>• Drop-On-Demand (DOD)</li> <li>• PolyJet</li> <li>• ProJet Multijet Printing (MJP)</li> </ul>	Uma cabeça de impressão distribui gotículas de material, normalmente um foto polímero, para uma plataforma de construção onde cada camada é solidificada ou curada.
<i>Powder bed fusion</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Selective Laser Sintering (SLS)</li> <li>• Selective Laser Melting (SLM)</li> <li>• Direct Metal Printing (DMP)</li> <li>• Direct Metal Laser Sintering (DMLS)</li> <li>• Electron Beam Melting (EBM)</li> <li>• Multi Jet Fusion (MJF)</li> </ul>	O leito de pó é depositado numa plataforma de construção e subsequentemente colado através de um processo de aquecimento.
<i>Sheet lamination</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Laminated Object Manufacturing (LOM)</li> </ul>	Camadas finas de material são fundidas ou coladas para formar um objeto.
<i>Vat photopolymerization</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stereolithography apparatus (SLA)</li> <li>• Direct Light Processing (DLP)</li> <li>• Continuous liquid interface production (CLIP)</li> </ul>	O foto polímero líquido é exposto seletivamente a uma fonte de luz, curando-o camada a camada.

## 2.3. Processo de Fabrico

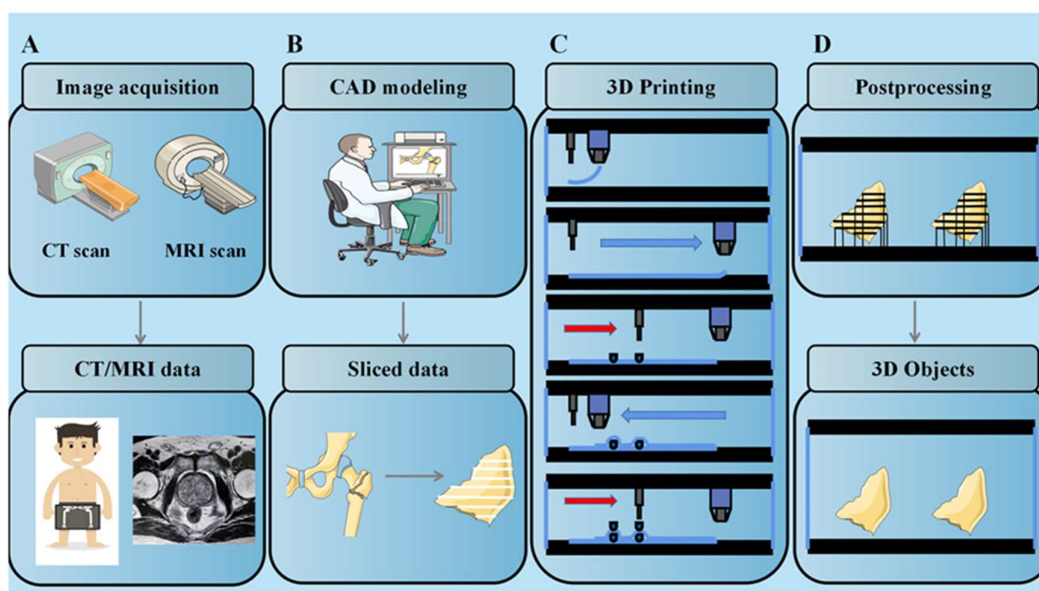
O processo de fabrico de implantes de metal por impressão 3D pode ser dividido em quatro partes (**Figura 2.3.**):

(A) Aquisição personalizada de dados de imagens do paciente, como TAC ou RM [1].

(B) O cirurgião ortopédico e o engenheiro utilizam software CAD para criar um modelo de imagem 3D do implante com base nas necessidades do paciente, que é convertido numa série de fatias de camadas 2D e guardado como dados de estereolitografia (STL) [1].

(C) Fabrico controlado por computador da tecnologia de impressão 3D apropriada, adicionando o material de metal camada por camada para imprimir o modelo [1].

(D) Acabamento final do implante, como limagem, revestimento e técnicas de oxidação de superfície [1].



**Figura 2.3** - Etapas do processo de fabrico de Implantes de metal por Impressão 3D [1].

## 2.4. Vantagens e Limitações dos Métodos de Impressão 3D de Metal

Todos os métodos de impressão 3D de metal atualmente utilizados para aplicações ortopédicas, representados na **figura 2.2.** apresentam as suas vantagens e limitações, podendo ser caracterizados da seguinte forma: [1, 36]

(A) Sinterização Seletiva a Laser (SLS): Um Laser focado seletivamente sinteriza o pó de metal camada a camada para criar estruturas 3D, tem uma velocidade moderada de

impressão (até 25,4 mm/h) com elevada utilização de material e sem necessidade de estruturas de suporte. No entanto a sua produção gera um odor característico, tem um custo relativamente alto (€€) e os acabamentos superficiais têm baixa resolução, havendo necessidade de pós-processamento. No contexto de criação de dispositivos ortopédicos a SLS permite o uso de ligas de titânio (Ti), ligas de cobalto-crômio (Co-Cr), ligas de aço inoxidável (SS) e ligas de níquel (Ni)-Ti [1, 36].

**(B)** Fusão Seletiva a Laser (SLM): Um Laser de alta potência funde completamente cada camada de pó de metal, resultando em um objeto impresso com alta densidade e boas propriedades mecânicas. Este método tem maior precisão do que o SLS (0,02mm) e é adequado para uma gama maior de materiais. Os dispositivos ortopédicos produzidos por SLM apresentam uma superfície lisa com alta resistência e propriedades mecânicas mais adequadas, sendo utilizado para a produção de estruturas internas complexas. No entanto o custo de fabrico é alto (€€€) e tem uma velocidade de produção baixa. As peças produzidas por SLM estão sujeitas a possíveis descascamentos e porosidade indesejada e os gradientes de temperatura elevados podem levar a concentrações de tensão e desalinhamento no produto final. A nível de materiais que podem ser utilizados, a SLM permite o uso de quase todas as ligas metálicas, no contexto do fabrico de dispositivos ortopédicos [1, 36].

**(C)** Fusão por Feixe de Eletrões (EBM): Semelhante ao SLM, capaz de produzir uma estrutura metálica densa. A diferença é que o EBM usa um feixe de eletrões ao invés de um laser para derreter o pó de metal. Esta técnica de impressão apresenta uma alta eficiência de moldagem produzindo peças com alta resistência e menor impurezas devido à fusão a vácuo. É ideal para o fabrico de materiais frágeis devido à sua reduzida taxa de arrefecimento, mas tem um custo de produção bastante elevado (€€€). Não obstante, é necessário pós-processamento para melhoria de acabamentos superficiais, o equipamento é caro e o tempo de impressão é demorado comparado com o SLM e o SLS. Os materiais utilizados no contexto ortopédico variam entre ligas de titânio (Ti) e ligas de cobalto-crômio (Co-Cr) [1, 36].

**(D)** Deposição Direta de Metal a Laser (LDMD): O Bocal deposita o pó metálico no seu plano de construção enquanto um laser solidifica o mesmo sobre os pontos no qual incide, criando um objeto camada a camada. Os materiais produzidos por LDMD sofrem baixa distorção devido à entrada localizada de calor, o que permite a impressão de metal com um alto ponto de fusão. Se necessário permite fabricar peças com gradiente funcional e realizar reparos de defeitos superficiais. Não obstante as peças finais em LDMD apresentam

rugosidade superficial deficitária, não permitem o controlo da composição e microestrutura dos materiais e de modo geral têm tensões residuais complexas. Quase todas as ligas metálicas são utilizadas por esta tecnologia no contexto ortopédico, mas o custo de produção é relativamente alto (€€), podendo ser comparado com o SLS [1, 36].

**(E)** Transferência Induzida por Laser (LIFT): Um Laser é exposto a uma fina camada de material metálico, resultando em uma onda de tensão térmica ou de evaporação que posteriormente promove a ejeção de uma gota líquida (na ordem dos microns ( $\mu\text{m}$ )) num substrato transparente. A LIFT é caracterizada por ser uma técnica de processamento em pequena escala com peças finais de alta resolução, sendo de fácil operação sem ambiente em vácuo, permitindo a utilização de uma ampla gama de metais. Não obstante, o custo de produção é relativamente elevado (€€), o tamanho das peças finais é pequeno com camadas finas e com um suporte estrutural fraco. Os materiais mais utilizados no contexto ortopédico são: cromo (Cr), tungstênio (W), ouro (Au), Níquel (Ni) e alumínio (Al) [1, 36].

**(F)** *Metal Fused Filament Fabrication (Metal FFF)*: Nesta tecnologia, um filamento composto por metal em pó misturado com um polímero é extrudido camada por camada para construir a peça. Após a impressão, a peça passa por um processo de remoção de ligante e sinterização para remover o polímero e fornecer integridade estrutural ao metal, resultando num objeto denso. O *Metal FFF* oferece uma alternativa mais acessível às tecnologias tradicionais de impressão 3D em metal, com custos de fabrico mais baixos (€) e maior facilidade de operação. No entanto, tem uma precisão inferior (0,1 mm) e as peças resultantes têm propriedades mecânicas geralmente mais baixas, limitando a sua utilização em aplicações que exigem valores de resistência altos. Esta tecnologia é mais indicada para a produção de componentes simples e protótipos funcionais em metal, com complexidade interna. A gama de materiais é mais restrita, sendo comum a utilização de aços inoxidáveis e algumas ligas de cobre. As peças produzidas por *Metal FFF* podem apresentar porosidade residual e acabamento superficial mais áspero, exigindo pós-processamento para obter a qualidade desejada [1, 36].

## 2.5. Metais utilizados em Impressão 3D em Aplicações Ortopédicas

Os avanços na medicina têm sido marcados pelo desenvolvimento contínuo de implantes metálicos ao longo dos séculos. Desde os tempos antigos, os metais têm sido utilizados na prática médica, porém, segundo Luis Velásquez-García *et al.* [13] os resultados dos implantes metálicos só se tornaram verdadeiramente eficazes com o surgimento das técnicas cirúrgicas

assépticas na década de 1860. Estas técnicas revolucionaram o campo da medicina, tornando possível o uso seguro de metais em implantes [1].

Marcos importantes são descritos por Simon W. Fage *et al.* [16], sendo relatado o uso de parafusos de aço níquelado em 1896 para tratar dissecções ósseas. Nas décadas seguintes, houve avanços significativos, como o desenvolvimento do aço inoxidável na década de 1920, que demonstrou ser altamente resistente à corrosão pelos fluidos corporais. Na década de 1930, as ligas de cobalto-crômio, inicialmente concebidas para a indústria aeroespacial, foram introduzidas pela primeira vez em implantes médicos [16].

Ao longo das décadas seguintes, houve uma progressão notável, com a introdução de implantes de titânio puro na década de 1950, seguidos por ligas de titânio com propriedades mecânicas aprimoradas. Na década de 1970, as ligas de memória de forma de níquel-titânio estimularam ainda mais o desenvolvimento de metais biomédicos [16].

Com o contínuo avanço da tecnologia de impressão de metais e o aperfeiçoamento da ciência dos materiais, mais metais têm sido desenvolvidos para implementação segura no corpo humano, recebendo uma atenção crescente na comunidade médica [16].

Na prática ortopédica, os cirurgiões agora têm uma variedade de bio metais à disposição, escolhendo aqueles que melhor se adequam às necessidades clínicas de cada paciente. Entre os metais mais comumente usados estão o aço inoxidável, as ligas de cobalto-crômio e as ligas de titânio, devido à sua estabilidade a longo prazo e excelentes propriedades mecânicas [16].

O titânio é reconhecido pelas suas propriedades mecânicas ideais e excelente biocompatibilidade, tornando-o uma escolha dominante no mercado de implantes ortopédicos. As suas ligas, como o Ti-6Al-4V, têm sido amplamente utilizadas desde os anos 1970, embora preocupações com elementos tóxicos tenham impulsionado o desenvolvimento de ligas de segunda e terceira geração. Apesar dos desafios, o titânio continua a desempenhar um papel crucial na melhoria da qualidade de vida dos pacientes [16].

As ligas de cobalto-crômio (Co–Cr) também são comumente usadas em implantes cirúrgicos, especialmente para próteses articulares, devido à sua alta resistência e boa biocompatibilidade. No entanto, problemas de desgaste e corrosão ainda limitam a sua aplicação, exigindo pesquisas contínuas para melhorar a sua biocompatibilidade e resistência [16].

O tântalo é reconhecido pelas suas propriedades de inércia biológica e resistência à corrosão, sendo amplamente utilizado em implantes ortopédicos há décadas. A sua tecnologia porosa

e capacidade de integração óssea oferecem resultados promissores para o tratamento de diversas condições ortopédicas [16].

As ligas com efeito de memória de forma, como as de níquel-titânio (Ni-Ti), apresentam uma característica única que as torna ideais para uma variedade de implantes ortopédicos. Com o corrente avanço nos métodos de fabrico, estas ligas estão a tornar-se cada vez mais adaptáveis e eficazes para o tratamento de condições musculoesqueléticas [16].

O magnésio e as suas ligas emergem como materiais promissores devido à sua capacidade de biodegradação e características semelhantes ao osso humano. Estudos mostram o seu potencial na regeneração óssea, embora um dos principais desafios continue a ser problemas relacionados com a taxa de degradação, tal como citotoxicidade [16].

O ferro também está a ser explorado como um material para implantes biodegradáveis, com pesquisas focadas em estruturas porosas e ligas para melhorar as suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade [16].

Finalmente, o zinco e as suas ligas representam uma área promissora de pesquisa para engenharia de tecidos ósseos, oferecendo potencial de aplicação em biomedicina, mas ainda com bastantes problemas ao nível de cito toxicidade [16].

Na **tabela 2.2.**, encontra-se representada a tensão limite de elasticidade e módulos de elasticidade de cada metal supramencionado, utilizado atualmente para aplicações na área de biomedicina, conjuntamente com a sua biocompatibilidade e aplicações mais comuns [16].

**Tabela 2.2** - Características mecânicas, biológicas e aplicações dos metais mais utilizados em aplicações ortopédicas [1]

Material	Tensão limite de elasticidade (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Biocompatibilidade	Aplicações
Aço Inoxidável	220-260	~190	Biocompatibilidade Alta	Copos acetabulares, parafusos ósseos, placas ósseas, pinos, etc.
Titânio (Ti)	240-550	100	Biocompatibilidade Alta	Parafusos ósseos, placas ósseas, etc.
Ti-6Al-4V	950	112	Biocompatibilidade Alta	Parafusos ósseos, placas ósseas, hastes femorais, etc.

Liga Cobalto-Crômio (Co-Cr)	450-660	~210	Biocompatibilidade Baixa	Substituições totais da anca, etc.
Tântalo	205-480	3	Biocompatibilidade Alta	Copos, almofadas, hastes e dispositivos de fusão intervertebral.
Níquel (Ni)-Ti	195-690 (fase austenítica); 48-70 (fase martensítica)	25	Biocompatibilidade Alta	Dispositivos de fusão intervertebral
Liga de Magnésio	160-200	10-45	Biocompatibilidade alta, reação de evolução de produção de H <sub>2</sub>	Parafusos ósseos, placas ósseas (peças que não suportam carga), etc.
Liga de Ferro	100-200	188-215	Biocompatibilidade Baixa	Parafusos ósseos, placas ósseas, etc.
Liga de Zinco	150-180	-	Cito toxicidade, sem produção de gases, biocompatibilidade alta	Parafusos ósseos, placas ósseas (peças de suporte de carga), etc.
Osso cortical	188-222	15-35	-	-
Osso Trabecular	2-70	0,01-3	-	-

## 2.6. Aço Inoxidável e Aplicações Ortopédicas

A escolha dos materiais para uso médico é uma tarefa complexa, dada a vasta gama de opções disponíveis. Para implantes, dispositivos e ferramentas cirúrgicas, as ligas metálicas surgem como a escolha primordial devido às suas propriedades mecânicas robustas, incluindo resistência, durabilidade e proteção contra corrosão [18].

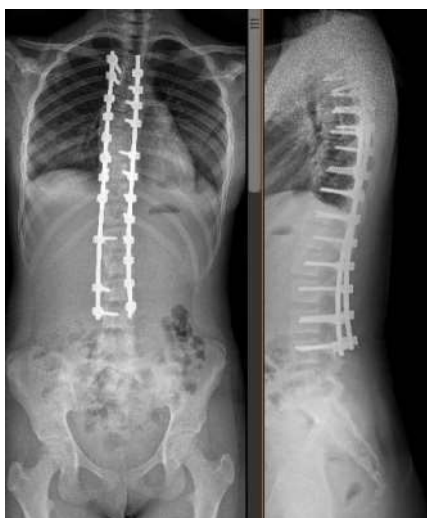
Um fator crítico é a biocompatibilidade, ou seja, a capacidade do material de interagir de forma segura com o corpo humano. Entre os diversos materiais disponíveis, os aços inoxidáveis destacam-se como excelentes candidatos devido à sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas superiores [18].

Algumas ligas específicas, como 316, 316L, 304 e 17-4 PH, não só apresentam ótima biocompatibilidade, mas também são capazes de resistir aos rigorosos processos de esterilização exigidos na indústria médica. Essas características fazem dos aços inoxidáveis uma escolha confiável e versátil para uma variedade de aplicações médicas, proporcionando

segurança e desempenho excepcionais aos pacientes e profissionais de saúde. A utilização de aço inoxidável é uma prática comum no fabrico de implantes cirúrgicos e instrumentos médicos, representando uma parte significativa dos implantes ortopédicos nos Estados Unidos [18].

Os três tipos de aço inoxidável mais utilizados são austeníticos, ferríticos e duplex (compostos por aço inoxidável austenítico e ferrítico) [19].

Segundo Philippe Maitrepierre *et al.* [20] sua aplicação é feita maioritariamente em dispositivos de fixação de fraturas, dispositivos vertebrais e parafusos ósseos.



**Figura 2.4** - Correção de escoliose e estabilização de fraturas com instabilidade mecânica [22].



**Figura 2.5** - Placa de compressão de bloqueio de 2,0 mm em aço inoxidável [21].

Estes implantes são conhecidos pela sua acessibilidade económica, facilidade de fabrico e ampla disponibilidade para os pacientes, em relação a ligas de titânio.

Segundo LIU Wei *et al.* [23] as forças a que estes implantes estão sujeitos variam consoante o tipo de ação realizada, tal como andar a pé ou andar de bicicleta. Por vezes são atingidos picos de força 4 vezes maiores que o peso do corpo na zona da anca e 3 vezes na zona da rotula. Em situações que o paciente está a correr ou a saltar a carga a que o implante está sujeito pode ser 10 vezes superior ao peso do corpo [23].

Os implantes em aço inoxidável apresentam excelentes propriedades mecânicas, sendo assim uma excelente escolha para aplicação em várias regiões do corpo humano. Para além disso, a boa resistência à corrosão e a biocompatibilidade das ligas de aço inoxidável tornam-no um ótimo candidato para o tratamento de fraturas, recorrendo ao uso de parafusos e placas para fornecer suporte temporário enquanto o tecido ósseo regenera [23].

Particularmente, o aço inoxidável 316L, emergiu como uma das variantes mais usadas para uma ampla gama de implantes ortopédicos dada a sua capacidade de resistência à corrosão, propriedades mecânicas robustas e custo-benefício. No entanto, J. A. Disegil *et al.* [24] salienta que este tipo de aço inoxidável, possui algumas limitações, incluindo a propensão a fissuras por tensão e a suscetibilidade à corrosão por cloretos. Portanto, o seu uso pode ser mais adequado para implantes que não requerem uma permanência prolongada no corpo humano.

Tae-In Kim *et al.* [21] também afirma que apesar da sua popularidade, o aço inoxidável está gradualmente a ser substituído por outras ligas, como as de cobalto-crómio (Co-Cr) e as de titânio.

Tal como J. A. Disegil *et al.* [24] afirmou, as propriedades de anti-corrosão do aço inoxidável são conferidas pela adição de crómio (Cr) e níquel (Ni) à liga. Estes elementos formam uma camada protetora de óxido na superfície dos implantes, garantindo proteção contra corrosão sem interferir nos processos metabólicos do corpo. Não obstante apresentam potenciais efeitos adversos para as células humanas tais como o desencadeamento de respostas imunológicas e, em casos graves, contribuição para o desenvolvimento de cancro [25].

Como alternativa, algumas ligas de aço inoxidável são desenvolvidas com baixos teores de níquel ou até mesmo isentas deste elemento, visando minimizar os riscos associados, o que por outro lado pode afetar a estabilidade da camada passiva que promove a biocompatibilidade do aço inoxidável, sendo importante encontrar o equilíbrio perfeito deste elemento nas ligas de aço [24].

Atualmente, também são utilizados revestimentos de Crómio e de Prata para colmatar os riscos supramencionados:

### **Implantes revestidos com crómio em aço inoxidável**

O revestimento de crómio em implantes de aço inoxidável cria uma película fina e passiva na sua superfície, aumentando a sua resistência à corrosão. Estudos em laboratório e em ambiente corporal têm mostrado a importância do crómio na formação desta película protetora, que controla a interação do material com o corpo e a sua biocompatibilidade. A concentração de crómio influencia diretamente a resistência à corrosão do aço inoxidável [24].

### **Implantes de aço inoxidável revestidos com nanopartículas de prata**

Os implantes de aço inoxidável revestidos com nanopartículas de prata são uma solução promissora para evitar a formação de biofilmes bacterianos. A adesão de micro-organismos às superfícies de aço inoxidável pode levar à formação desses biofilmes, que são resistentes aos agentes de esterilização e resultam em custos mais altos de manutenção. A técnica de revestimento com nanopartículas de prata demonstrou eficácia antimicrobiana, inibindo a formação de biofilmes. Além disso, o método de passivação permite a ligação das nanopartículas à superfície do aço inoxidável, proporcionando um método de baixo custo e fácil produção para aplicações antimicrobianas [24].

Outra opção, de acordo com Dileep Pathote *et. al.* [27] passa pela utilização de um revestimento de tântalo para melhorar as propriedades anti corrosão.

## **2.7. Desafios e tendências da aplicação de Aço Inoxidável em Biomédica**

Os dispositivos ortopédicos desempenham um papel crucial, proporcionando suporte estrutural e facilitando a regeneração óssea. No entanto, enfrentam desafios significativos que podem limitar a sua eficácia e segurança a longo prazo [7,1].

Um desses desafios é a corrosão, que diminui a biocompatibilidade dos dispositivos, dado que existe libertação de iões metálicos que provocam toxicidade, devido à presença de níquel e cobalto, causando danos às células envolvente, podendo levar ao desenvolvimento de condições graves, como metalose, sarcoma e alergia, criando a necessidade de operação para remoção do dispositivo [17, 18].

O aço inoxidável quando aplicado em dispositivos ortopédicos precisa de uma superfície biologicamente ativa que promova a osteointegração e previna infeções. O foco está no desenvolvimento de revestimentos para melhorar estas estruturas, que muitas vezes carecem dessa superfície. Estes revestimentos devem ser biocompatíveis, promover a adesão e crescimento de células ósseas, recrutar células estaminais e resistir a forças físicas sem se

soltar. Além disso, devem ter propriedades antimicrobianas para reduzir o risco de infecção [23].

Para superar estas limitações, os investigadores estão a explorar diversas estratégias de melhoria. Uma delas é a incorporação de elementos que se auto-passivam, como titânio, crómio e alumínio, para prevenir a corrosão. Além disso Li S et. al. [28] afirmam que técnicas como a impressão 3D, permitem a criação de estruturas porosas e arquiteturas complexas que reduzem o efeito de *stress shielding* e promovem a integração óssea, ajudando a mitigar problemas relacionados com a adequação de propriedades mecânicas.

Outro desafio é a interação inadequada dos implantes com o tecido circundante, levando à formação de tecido cicatricial e ao afrouxamento do implante ao longo do tempo. Estratégias como a modificação da topografia da superfície do implante estão a ser exploradas para promover a adesão celular e os processos de osseointegração [29, 30, 31].

Além disso, revestimentos bio cerâmicos, como a hidroxiapatite (HA), têm sido estudados devido à sua capacidade de induzir a fixação óssea e prevenir a formação de tecido conjuntivo fibroso. Outros biomateriais, como o quitosano, também mostraram potencial na melhoria da biocompatibilidade e no suporte à regeneração óssea [32].

Para além das melhorias nos materiais, estão a ser realizadas pesquisas de medicamentos e agentes terapêuticos que podem ser incorporados nos implantes de aço inoxidável para promover a regeneração óssea e prevenir infeções. Esta combinação de abordagens tem o potencial de melhorar significativamente a eficácia e a segurança dos implantes de aço inoxidável utilizados na cirurgia ortopédica [32].

Atualmente, nenhuma das próteses comercialmente disponíveis consegue satisfazer todos os critérios mencionados, destacando ainda mais a necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novos revestimentos biológicos para implantes ortopédicos e o desenvolvimento de conceitos inovadores com tecnologias de FA [24].

## 2.8. Tecnologia de Impressão 3D *Metal* FFF

Nos últimos anos, tem surgido uma abordagem inovadora na tecnologia de FA baseada em aglutinantes/polímeros. Além dos processos tradicionais de remoção de ligante e sinterização, esta metodologia utiliza a alimentação típica da moldagem por injeção de metal (MIM), transformando-a num filamento facilmente manipulável. O processo envolve a conversão de materiais metálicos em pó, em um formato adequado para a impressão 3D [6, 33].

### 2.8.1. Processo de Moldação por Injeção de Metal e Metal FFF

O processo de moldação por injeção de metal (*Metal Injection Moulding*, MIM) é essencial para a criação do filamento, também conhecido como *feedstock*, que permite compatibilizar o uso de metais para impressão 3D, neste caso impressão por *Metal* FFF [6, 34].

Este processo é representado na figura 2.6 e pode ser dividido nas seguintes etapas:

#### 1. Mistura e Aglomeração (*Feedstock*):

A matéria-prima da moldação por injeção de metal consiste no uso de pós metálicos, polímeros e outros aditivos que facilitam o processo de injeção. O material de alimentação deve atender aos requisitos de ambas as tecnologias, MIM e FFF. Deve haver um equilíbrio adequado entre as propriedades essenciais dos filamentos.

Por um lado, o material precisa ter um equilíbrio entre flexibilidade e rigidez: flexível o suficiente para ser enrolado adequadamente no processo MIM, mas com rigidez suficiente para manter a sua forma e estabilidade no processo de impressão FFF. Por outro lado, a fluidez do material de alimentação deve ser otimizada para permitir o fluxo adequado tanto nos processos de injeção quanto de impressão [6, 34].

Na primeira etapa, os pós metálicos são misturados com ligantes para criar uma pasta ou massa homogênea. Esta mistura pode ser realizada em diversos equipamentos, como misturadores de tambor, misturadores planetários ou extrusoras. A proporção de pó metálico e ligante é crucial para determinar as propriedades do material final, como viscosidade, resistência e porosidade. Em seguida, a mistura passa por um processo de aglomeração, onde é transformada em grânulos ou *pellets* (*pelletizing*). Esta etapa pode ser realizada por diferentes métodos, como granulação por spray ou compactação. A aglomeração facilita a utilização e a alimentação do material na extrusora [6, 34].

#### 2. Extrusão:

Os grânulos de material são inseridos num extrusor, que os aquece e força através de uma matriz, a formar um filamento contínuo. A temperatura de extrusão é crucial para garantir que o material tenha a viscosidade adequada para fluir através da matriz sem obstruções. O aumento da temperatura pode reduzir a viscosidade do material de alimentação, facilitando os processos de injeção e impressão. No entanto, existe um limite ditado pela temperatura de degradação do ligante polimérico [6, 34].

O diâmetro da matriz determina o diâmetro do filamento, que pode variar de acordo com a impressora 3D a ser utilizada [6, 34].

### **3. Arrefecimento e Corte:**

O filamento extrudido é arrefecido rapidamente em um banho de água ou ar para solidificá-lo. O arrefecimento rápido é importante para evitar a cristalização do ligante, o que pode afetar as propriedades do material final. Após o arrefecimento, o filamento é cortado em comprimentos apropriados para uso em impressoras 3D [6, 34].

### **4. Impressão 3D:**

Nesta fase o filamento obtido pelo processo MIM, já pode ser usado em impressoras 3D FFF/FDM que são compatíveis com materiais metálicos. O processo de impressão 3D é semelhante ao de outros materiais FFF/FDM, onde o material extrudido na forma pastosa é depositado camada por camada para construir o objeto 3D [6, 34].

### **5. Remoção do Ligante e Sinterização:**

Após a impressão, o objeto 3D precisa de passar por duas etapas de pós-processamento. A primeira sendo a remoção do ligante ou *debinding* que remove o ligante da “peça verde”. Pode ser feito através de métodos térmicos, por solvente ou catalíticos [6, 34].

A sinterização segue-se a esta fase e ocorre em fornos especializados, sob vácuo ou atmosfera controlada. As temperaturas atingem 70% a 90% do ponto de fusão do metal. Durante este processo, ocorre difusão atômica das partículas metálicas nos pontos de contacto, causando densificação e contração da peça (geralmente 10% a 20%) promovendo a ligação das partículas do pó [6, 34].

O controlo preciso de temperatura, tempo e atmosfera do forno é essencial para evitar defeitos e obter as propriedades desejadas. Alguns componentes podem necessitar de tratamentos térmicos adicionais pós-sinterização para otimizar as suas propriedades mecânicas. Esta etapa final é crucial para transformar a peça impressa numa peça metálica sólida e funcional, com características mecânicas comparáveis às produzidas por métodos tradicionais [6, 34].

### 2.8.2. Aspectos Importantes no FA em Metal FFF

O material de alimentação deve exibir propriedades reológicas específicas para atender aos requisitos de comportamento, não apenas durante os estágios de injeção e impressão, mas também durante os estágios de remoção de ligante e sinterização. O sistema de ligantes deve garantir que as formas geométricas das peças "verde" (após a impressão) e "castanha" (após a remoção de ligante) sejam mantidas, garantindo a integridade estrutural das peças de forma a evitar o seu colapso durante os estágios subsequentes [6, 34].

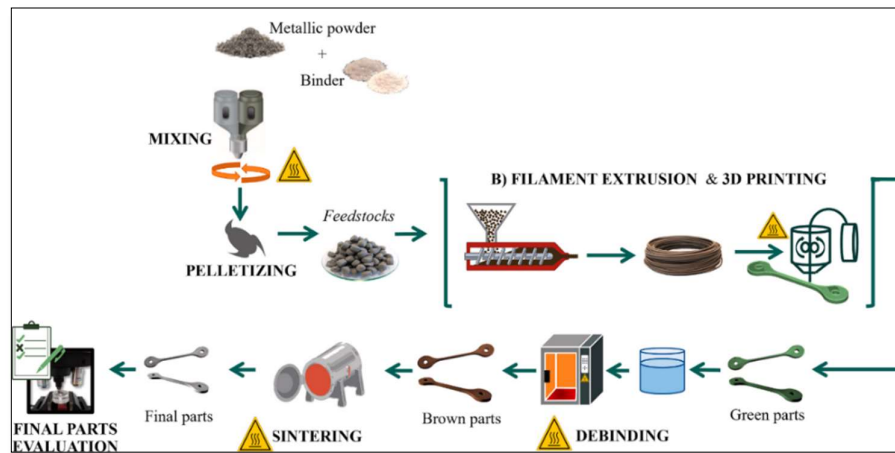


Figura 2.6 - Processos gerais PIM e FFF [34].

### 2.8.3. Impressão em Metal FFF

A tecnologia Metal FFF, ou Fabrico de Filamento Fundido em Metal, representa uma abordagem simplificada e acessível para o FA de peças metálicas [6].

A solução *MetalFuse*, desenvolvida pela Raise3D em colaboração com a BASF AM *Forward*, oferece um processo completo de impressão de metal FFF utilizando filamentos *Ultrafuse Metal* [6].

Tal como na tecnologia FDM (Fabrico de Filamento Fundido), na *Metal* FFF, uma impressora aquece e extruda o filamento termoplástico híbrido em camadas sobrepostas na superfície de impressão. Graças ao polímero presente na alimentação, o filamento metálico adquire uma elevada fluidez mesmo a temperaturas relativamente baixas (~240°C). Esta tecnologia,

conhecida como Fabrico de Filamento Fundido Metálico (*Metal* FFF), permite a produção de peças com propriedades similares às obtidas pelo método MIM [6].

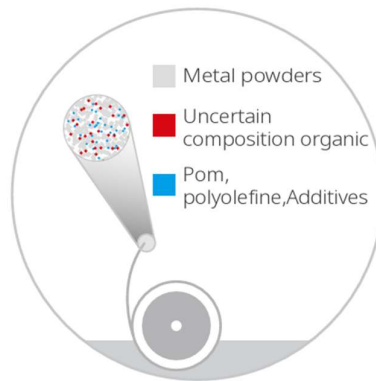
Uma vez que o *Metal* FFF segue os mesmos passos de alimentação, remoção de ligante e sinterização, as peças metálicas resultantes apresentam propriedades idênticas às das peças produzidas pelo método MIM. Isto amplia as possíveis aplicações finais dessas peças, tornando o *Metal* FFF uma técnica promissora no campo de FA de metais [6].

Podemos dividir o processo de *Metal* FFF usado no presente estudo em 7 etapas:

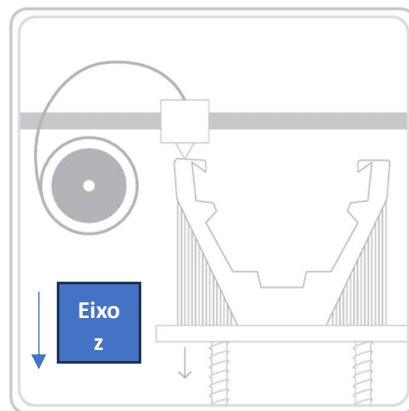
1. **Design do Modelo:** Desenho do modelo 3D da peça tendo em atenção os constrangimentos inerentes ao *Metal* FFF como por exemplo o rácio máximo altura/espessura da peça [6].
2. **Fatiamento do Modelo:** Importação do modelo CAD 3D da peça, definição dos parâmetros de impressão (i.e., espessura da camada, velocidade de impressão, tipo e percentagem de preenchimento), introdução de estruturas de suporte e geração do ficheiro de impressão G-code com parâmetros de impressão da peça, camada a camada [6].
3. **Alimentação dos filamentos metálicos e do material de suporte na Impressora:** Basicamente, é igual ao carregamento de filamento plástico. Não são necessárias proteções ou precauções adicionais [6].
4. **Impressão:** Impressão camada a camada da “peça verde”, sem exigência de uma atmosfera controlada dentro da impressora [6].
5. **Remoção de Ligante:** Colocação da “peça verde” num forno de remoção de ligante catalítico. O objetivo deste procedimento é extrair os ligantes (polímeros) da peça verde. A peça resultante deste processo passa a denominar-se de “peça castanha” [6].
6. **Sinterização:** Colocação da “peça castanha” num forno de sinterização especializado a alta temperatura (600°C durante 1h hora e 1380°C durante 3 horas). O objetivo deste procedimento é remover os ligantes residuais da etapa anterior e promover a difusão atómica das partículas de metal de forma a obter a peça final consolidada [6].
7. **Remoção de Suporte:** Remoção manual das estruturas de suporte e de outros elementos adicionais introduzidos na etapa de fatiamento para auxiliar a impressão [6].

## 2.9. Processo de Impressão 3D

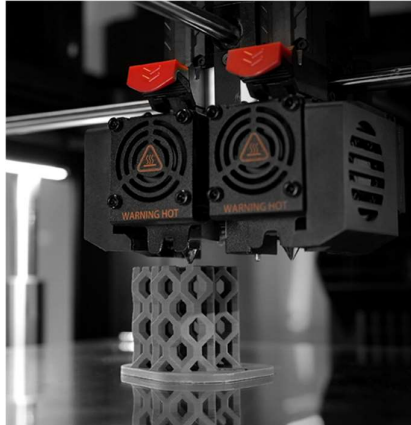
Neste processo, um filamento composto por uma mistura de pó de metal e um polímero, geralmente poliolefina (ver **Figura 2.7**), é depositado camada a camada, através de um bico de extrusão, sobre uma plataforma de construção. À medida que o filamento é depositado, a plataforma desce gradualmente, permitindo a aplicação de camadas sucessivas no eixo Z (**Figura 2.8**), o que possibilita a construção de uma peça tridimensional (**Figura 2.9**). Este método resulta na criação de uma "peça verde", que possui a forma desejada, mas que ainda contém o polímero.



**Figura 2.7** - Principais constituintes de um filamento de metal [6].



**Figura 2.8** - Esquemática da impressora [6].



**Figura 2.9** - Impressora 3D para produção de peças metálicas [6].

Após a etapa de impressão, a “peça verde” (**Figura 2.10., b)**) passa por um processo de remoção de ligante ou *debinding* que pode ser realizado de três formas:

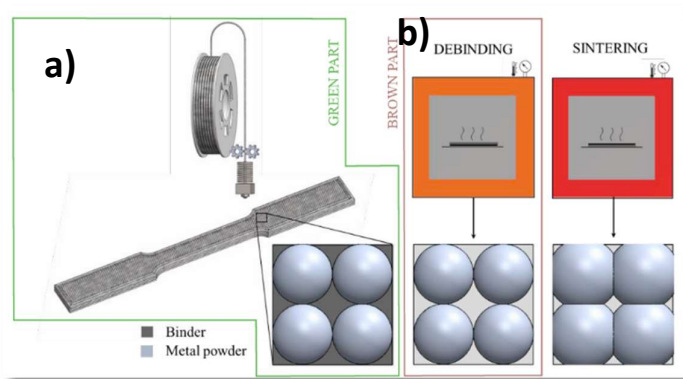
***Debinding* térmico:** Este é o método mais antigo e simples, no qual o polímero é removido através de fusão, decomposição térmica e difusão. No entanto, é considerado um processo lento e de baixa eficiência, pois deixa todos os materiais termicamente decompostos nos fornos, tornando-os sujos e muito lentos [6].

***Debinding* por solvente:** Este método envolve o uso de solventes orgânicos, como acetona e hexano, que podem estar na forma de vapor ou imersão líquida. A acetona é comumente usada para polímeros à base de poliamida, enquanto o hexano é preferido para polímeros à base de cera. No entanto, os solventes são altamente inflamáveis e propensos a explosões sem uma instalação adequada de exaustão e certificação [6].

***Debinding* catalítico:** Este é o método mais utilizado no fabrico por injeção de metal (MIM). Utiliza-se vapor oxidativo forte, como ácido nítrico e ácido oxálico, para remover o polímero em um ambiente ácido gasoso a uma temperatura inferior ao ponto de amolecimento do polímero. Este método oferece uma velocidade de *debinding* mais rápida e estável, mesmo para áreas mais espessas dentro da peça verde, e é considerado mais eficiente do que os métodos de desligamento por solvente e térmicos. Além disso, o ácido usado no processo de desligamento catalítico, como o ácido oxálico, é considerado mais seguro e ambientalmente amigável em comparação com os solventes orgânicos [6].

Este processo transforma a “peça verde” (**Figura 2.10, a)**) em uma “peça castanha” (**Figura 2.10, b)**), que consiste principalmente no metal em pó.

A última etapa é a sinterização, na qual a “peça castanha” é aquecida em um ambiente controlado para remover completamente o ligante polimérico e consolidar as partículas de metal. Durante a sinterização, a peça sofre uma contração significativa, emergindo como uma peça metálica sólida com alta densidade – geralmente entre 95% e 99% da densidade teórica do metal[33].



**Figura 2.10** - Esquema do Processo de Fabrico Aditivo por Extrusão de Material (Metal FFF); peça verde (a) e peça castanha (b) [35].

## 2.10. Vantagens e Limitações do Processo Metal FFF

Embora a tecnologia Metal FFF ofereça benefícios, como a capacidade de criar peças complexas sem a necessidade de canais de libertação de pó e um custo geralmente mais baixo em comparação com métodos tradicionais, também apresenta algumas limitações [33].

Por exemplo, as propriedades mecânicas das peças sinterizadas podem ser afetadas pela resistência do material das “peças castanhas” e pela contração durante o processo de sinterização. Além disso, o tamanho das peças pode ser limitado pelas dimensões do equipamento de impressão e do forno de sinterização disponíveis [36].

A tecnologia *Metal* FFF apresenta diversas vantagens e desvantagens. Por um lado, permite o fabrico de peças complexas sem a necessidade de adicionar canais de libertação de pó, o que simplifica o processo ao evitar a remoção do pó solto não sinterizado de cavidades internas, otimizando a utilização do material, evitando desperdícios. Além disso, é uma opção competitiva em termos de custos e consumo energético, tornando-se uma alternativa mais acessível para o fabrico de peças metálicas. Também facilita a produção de pequenas peças com preenchimento de células fechadas, resultando em componentes leves [38].

Alessandro Pellegrini *et. al.* [39] relata também que esta tecnologia é de fácil operabilidade com controlo razoável dos parâmetros de processo.

Outro ponto positivo advém da maior disponibilidade de materiais para impressão incluindo ligas de aço comuns, como 316L e 17-4 PH, o que atrai o interesse de engenheiros e investigadores. A impressão 3D *Metal* FFF também permite o uso de dois materiais possibilitando a produção de objetos com dois componentes. Por outro lado, a *Metal* FFF também apresenta algumas limitações. Restrições na criação de estruturas internas surgem devido aos requisitos mínimos de preenchimento, resultantes da resistência do material das peças não sinterizadas, sendo relatado por Saveria Spiller *et al.* [36] que uma espessura de camada abaixo de 0.1 mm provoca extrusão instável e problemas de adesão. Além disso, há limitações na espessura mínima das partes devido ao tamanho do bocal utilizado, além de um limite máximo de espessura para evitar tempos excessivos de remoção de ligante [37, 35, 39].

Alguns aspetos relacionados com esta técnica de impressão 3D, como a contração significativa durante o processo de sinterização, comportamento anisotrópico do material e formação de porosidade nas peças impressas, podem comprometer a sua resistência, reduzindo as suas propriedades mecânicas e prejudicando a repetibilidade das peças, limitando a sua utilização em produção em massa [40].

As restrições no tamanho das peças que podem ser produzidas, determinadas pela área da impressora, volume do forno e tecnologia de sinterização disponíveis, também são um fator de limitação importante. Para além disso Blake Ray *et. al.* [40] e C. Garcia-Cabezon *et. al.* [20] afirmam que a rugosidade da superfície, falta de uniformidade e precisão geométrica são também inferiores a outros métodos de FA.

## 2.11. Estudo dos Materiais Possíveis de Utilizar

Para o presente estudo, foram disponibilizados dois filamentos híbridos de Metal/Polímero - *Ultrafuse*® 316L e *Ultrafuse*® 17-4 PH, produzidos pela BASF.

Para contextualizar, é fundamental caracterizar o aço inoxidável 316L e o aço inoxidável 17-4 PH. A análise detalhada dessas características permitirá determinar qual dos filamentos oferece propriedades mais adequadas para aplicações ortopédicas.

## 2.12. Corrosão nos Aços Inoxidáveis

Embora o aço inoxidável não seja completamente imune à corrosão, apresenta uma elevada resistência a várias formas de corrosão. Esta resistência deve-se à presença de uma película contínua, extremamente fina e uniforme de óxido de cromo (Cr) que se forma na superfície

do metal. Esta camada protetora necessita de ser restaurada após qualquer dano mecânico à superfície [41].

Normalmente, esta película regenera-se espontaneamente em contacto com o ar. No entanto, para áreas ou componentes críticos, a passivação com ácido nítrico em condições controladas após o fabrico pode ser necessária para garantir a formação da camada protetora [41].

O crómio (Cr) desempenha um papel crucial na formação de  $\alpha$ -FeOOH, contribuindo para a densificação dos produtos de corrosão. Ele favorece a transformação de compostos de hidróxido de ferro em fases mais estáveis, como a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), ao inibir a formação de compostos menos estáveis, como a lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH). Isso resulta em uma camada de corrosão mais densa e protetora, melhorando a resistência à corrosão do aço inoxidável em ambientes agressivos [41].

Pesquisas realizadas por Zhang *et al.* [41] indicaram que o crómio presente em aços expostos a condições atmosféricas adversas facilita a formação de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com estrutura amorfa, impedindo eficazmente a difusão de iões cloreto ( $\text{Cl}^-$ ).

Estudos sobre a corrosão atmosférica de aços inoxidáveis austeníticos, como o AISI 316, mostraram que a elevada taxa de deposição de iões cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) pode causar danos contínuos nas películas passivas, resultando na formação de grandes quantidades de produtos de corrosão, incluindo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\beta$ -FeOOH e  $\gamma$ -Fe $_2\text{O}_3$ . Contudo, nesses estudos, o papel do crómio no processo de corrosão não foi observado [41].

O aço inoxidável pode sofrer diversos tipos de corrosão, como a corrosão geral, galvânica, por erosão e abrasão, intergranular, *pitting*, em fendas, induzida microbiologicamente e a corrosão sob tensão. Destas, a corrosão intergranular, a corrosão em fendas, o *pitting* e a corrosão sob tensão são as mais críticas. Entre os problemas mais significativos do aço inoxidável, destaca-se o *pitting* [42].

O *pitting*, em particular, é causado pelo ataque de cloretos. Quando as condições são favoráveis, os iões de cloreto podem atacar pontos fracos localizados na película passiva, formando micro ânodos numa ampla área catódica em volta do local. Os cloretos são atraídos para a cavidade, e o ácido clorídrico formado na base da cavidade acelera o processo de corrosão [42].

Outro tipo de corrosão importante é a corrosão sob tensão (CST). O início da CST é semelhante ao do *pitting*. Se a cavidade se formar sob condições de tensão de tração e especialmente a temperaturas mais elevadas, pode surgir uma fissura que leva à rutura mecânica. Os mecanismos são complexos e, na prática, a CST limita-se à estrutura cristalina austenítica, não ocorrendo sob compressão [42].

A corrosão intergranular ocorre devido à formação de carbonetos complexos a temperaturas de soldadura (450–850 °C). Uma forma de prevenir este tipo de corrosão é utilizar aços inoxidáveis de baixo teor de carbono (graus L) [42].

### 2.13. Aço Inoxidável 17–4 PH

Entre os diversos materiais utilizados em biomédica, destaca-se o aço inoxidável 17-4 PH devido à sua combinação de resistência elevada, tenacidade e resistência à corrosão. Esta versatilidade tem levado à sua aplicação em biomedicina. Estudos têm mostrado também resultados promissores quanto à sua biocompatibilidade e propriedades mecânicas para uso médico [20, 39].

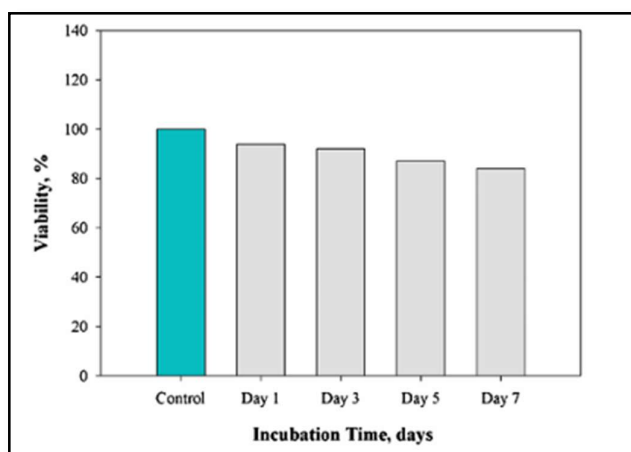
O aço inoxidável 17–4 PH, conhecido pela sua capacidade de endurecimento por precipitação (PH) e microestrutura martensítica, tem na sua composição, tal como demonstrado na **tabela 2.3**, aproximadamente 3–5% de cobre (Cu), que contribui para as suas boas propriedades mecânicas, como resistência à tração, compressão e fadiga e dureza juntamente com a sua resistência à corrosão e teor de carbono mais elevado que o aço inoxidável 316L [40, 43].

**Tabela 2.3** – Composição químicas do aço inoxidável 17-4 PH (Adaptado de [44]).

Elementos Químicos	Valores
Carbono	0.07%
Crómio	15 - 17.5%
Cobre	3 - 5%
Ferro	Equilibrado
Manganês	1%
Níquel	3 - 5%
Outros	0.15 - 0.45%
Fósforo	0.04%
Silício	1%
Enxofre	0.03%

Através de tratamentos térmicos específicos, é possível ajustar a formação de precipitados ricos em Cu, Cr e Nb, o que influencia diretamente as características finais do material, principalmente as suas propriedades mecânicas. Este processo permite uma ampla personalização das propriedades do 17-4 PH, tornando-o uma escolha versátil e confiável para uma variedade de aplicações biomédicas. Vários estudos apresentam divergências em relação à resistência à corrosão, indicando que quando aplicados métodos convencionais de fabrico, a resistência à corrosão pode ser moderada ou excelente dependendo da temperatura. Para além disso relatam que apresenta baixa soldabilidade [20].

Para avaliar a citotoxicidade, Ilven Mutlu *et. al.* [45] apresenta um estudo *in vitro* com espuma de aço inoxidável 17-4 PH onde através de ensaios concebidos para avaliar a atividade metabólica das células como um indicador da viabilidade e proliferação celulares, determinou através do princípio colorimétrico dos ensaios que o aço inoxidável 17-4 PH não apresenta nenhum potencial citotóxico para células saudáveis. Depois de 7 dias de exposição a viabilidade continuou acima dos 81% como demonstrado na **figura 2.11**.



**Figura 2.11** - Viabilidade da espuma de aço inoxidável 17-4 PH após 7 dias de incubação [45].

Tradicionalmente, o processamento do aço inoxidável 17-4 PH para dispositivos médicos envolve técnicas de forjamento e corte por arranque de aparas. No entanto, a tecnologia MIM (*Moulding Injection Moulding*) emerge como uma alternativa mais eficaz e acessível. Pesquisas recentes demonstraram a viabilidade dessa abordagem, permitindo o fabrico de componentes médicos complexos em grandes quantidades de forma económica [20].

Empresas como a Indo-MIM já produziram conjuntos de lâminas e anéis para procedimentos cirúrgicos na coluna vertebral utilizando esta tecnologia combinada com aço inoxidável 17-4 PH. Além disso, a empresa MPIF utilizou blocos de 17-4 PH SS como instrumentos avançados para cirurgias de substituição do joelho, destacando a versatilidade e eficácia desse material. Essas inovações continuam a impulsionar o uso do 17-4 PH SS em diversas aplicações médicas e ortopédicas[20].

## 2.14. Aço Inoxidável 316L

Segundo Hamed Shahmir *et al.* [2], o aço inoxidável 316L é um dos materiais de implante mais utilizados em cirurgias ortopédicas para fixação e cicatrização óssea devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Estas incluem boa ductilidade e elevada resistência à fratura, garantindo a capacidade de suportar cargas elevadas e resistir a deformações. Além disso, o aço inoxidável 316L possui excelente resistência à corrosão, melhorada pelo teor de molibdênio (Mo), e excelente soldabilidade, especialmente nas classes com baixo teor de carbono (L). Apresenta boas propriedades de conformação e fabrico, boa resistência e dureza, bem como uma boa capacidade criogénica. Outro ponto a favor deste material é a sua boa compatibilidade biológica e o custo relativamente baixo [42].

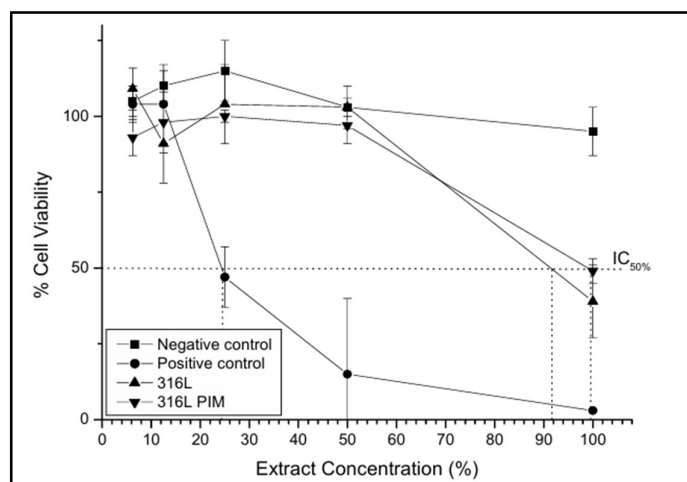
O aço inoxidável 316L tem uma composição química de acordo com a **tabela 2.4.**, com uma estrutura austenita com alto teor de níquel, que pode ter efeitos citotóxicos quando aplicado no corpo humano.

**Tabela 2.4** - Propriedades químicas do aço inoxidável 316L (Adaptado de [47]).

Elementos Químicos	Value
Carbono	0.03%
Crómio	16 - 18%
Ferro	Equilibrado
Manganês	2%
Molibdênio	2 - 3%
Níquel	10 - 14%
Nitrogênio	0.01%
Fósforo	0.45%
Silício	0.75%
Enxofre	0.03%

O comportamento à corrosão do aço inoxidável 316L é excelente devido à presença de 12,0–15,0% de Ni, 2,0–3,0% de Mo (em peso) e uma quantidade muito baixa de carbono. No entanto de acordo com Nahid Sultan Al-Mamun *et al.* [48] uma das principais limitações do aço inoxidável 316L como material de implante é a sua suscetibilidade à corrosão localizada em ambiente com fluidos corporais. Mais de 90% das falhas dos implantes de aço inoxidável 316L resultam deste tipo de corrosão, dado que o contacto prolongado com iões cloreto no ambiente fisiológico provoca a corrosão da película passiva superficial, com libertação de iões ferro e conseqüente risco inflamatório. Uma das soluções para este problema, segundo Fuji Wang *et al.* [50] é optar pelo método de produção de Impressão 3D com um processo melhorado de sinterização que permite controlar a precipitação de  $\delta$ -ferrite e conseqüentemente melhorar significativamente a resistência a corrosão localizada. Al-Mamun *et al.* [50] também relatou uma biocompatibilidade superior em ambientes biológicos agressivos quando o aço inoxidável 316L é fabricado aditivamente em comparação com a liga forjada [2, 49].

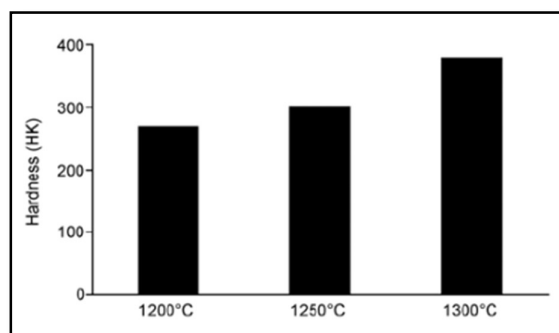
Relativamente à citotoxicidade do aço inoxidável 316L, Ciapetti *et al.* [51] realizou ensaios *in vitro*, representados na **figura 2.12**, utilizando o método '*neutral red uptake*'. O ensaio baseou-se na capacidade das células vivas se incorporarem e ligarem ao vermelho neutro, um corante catiónico fraco, nos lisossomas, permitindo assim quantificar a citotoxicidade induzida por xenobióticos. O estudo expôs culturas celulares a extratos das amostras de aço inoxidável 316L e avaliou o efeito citotóxico através da medição da viabilidade celular. Os resultados mostraram que tanto o aço 316L preparado por metalurgia convencional quanto o aço 316L PIM não apresentaram efeitos tóxicos, indicando baixa citotoxicidade [51].



**Figura 2.12** - Curvas de viabilidade do 316L e do 316L PIM no ensaio de citotoxicidade pelo ensaio de absorção do vermelho neutro [51].

Para otimizar a utilização do aço inoxidável 316L KURGAN Naci et. al. [52] demonstrou que os mecanismos de desgaste do mesmo são dependentes da sua microestrutura, sendo que quando se atinge a temperatura de 1300°C o material reorganiza a sua microestrutura o que leva à diminuição do desgaste interno do material, aumenta a sua rigidez e elimina pequenos poros, criando poros esféricos residuais (**Figuras 2.13 e 2.14**).

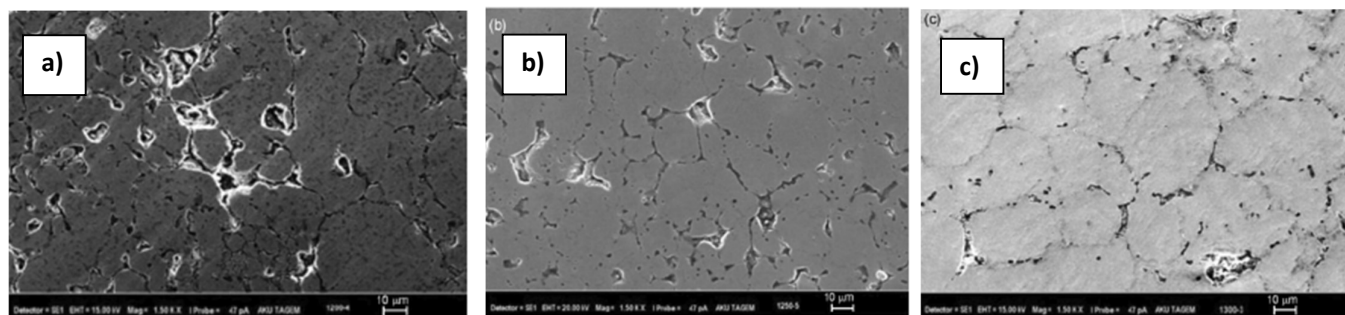
Não obstante, Claudio Tosto et al. [37] refere que após sinterização a porosidade residual e presença de crómio (Cr23C6) provocou impacto negativo na ductilidade do aço.



**Figura 2.13** - Rigidez (HK) do aço inoxidável sinterizado a diferentes temperaturas (1200°C, 1250°C e 1300°C) [52].

Quanto às suas principais aplicações, o aço inoxidável 316L é utilizado na reparação ou substituição óssea da taça acetabular da articulação da anca, placas e parafusos e enxertos orais (Bai et al., 2019; Majumdar *et al.* 2018) [2].

W VAN OEVEREN *et al.* também refere que este aço é bastante utilizado para dispositivos endo vasculares dada as suas propriedades mecânicas que contribuem para a sua aplicabilidade e a sua biocompatibilidade que provou ter melhores resultados quando em contacto com o sangue em comparação com stents de tântalo [21, 24, 40].



**Figura 2.14** - Micrografias SEM de aço inoxidável 316L sinterizado a 1200°C (a), 1250°C (b) e 1300°C (c) [52].

## 2.15. Considerações Importantes

Os dispositivos ortopédicos para regeneração óssea devem ter uma resistência à tração entre 5 e 30 MPa com um alongamento no ponto de ruptura compreendido entre 35% e 115% e um módulo de elasticidade compreendido entre 4,6 e 200 MPa. Tendo em conta estes dados, é importante avaliar as propriedades mecânicas do aço 316L e 17-4 PH [53].

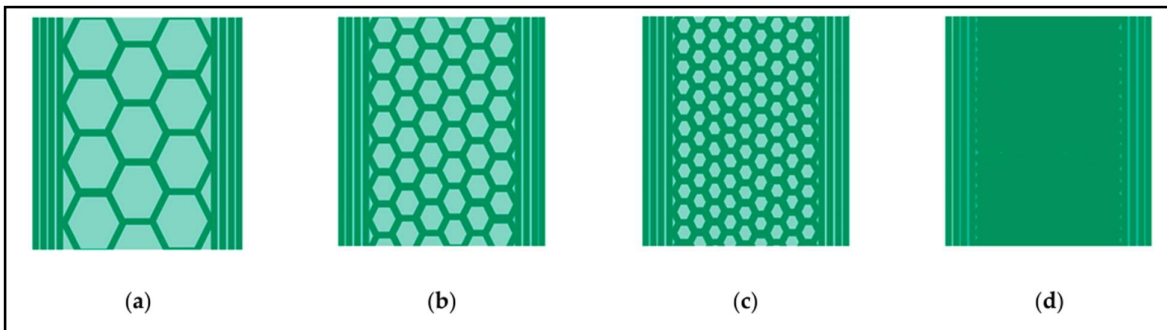
Slawomir Kedziora *et. al.* [33] realizou vários testes de resistência à tração que demonstraram que o aço inoxidável 17-4 PH apresenta uma tensão de cedência e tensão de ruptura mais elevada que o aço inoxidável 316L, como mostra a **tabela 2.5**. Em contrapartida, como era de esperar, o aço 316L apresentou um alongamento na fratura substancialmente maior quando comparado com o aço 17-4 PH. O autor também chegou à conclusão de que a orientação de impressão teve um grande impacto nas propriedades mecânicas de ambos os aços., tendo os provetes de tração apresentado menor resistência mecânica e ductilidade quando foram impressos com o eixo de tração alinhado com o eixo Z da impressora [33].

**Tabela 2.5** - Resultado dos testes de resistência à tração (média  $\pm$  desvio padrão)(Adaptado de [33]).

Parâmetros	Markforged 17-4 PH	BASF Ultrafuse 316L
Limite de elasticidade $R_e$ , MPa	441.0 $\pm$ 55.4	152.9 $\pm$ 61.3
Resistência à tração $R_m$ , MPa	495.9 $\pm$ 77.0	314.0 $\pm$ 41.7
Alongamento na ruptura $A$ , %	0.4 $\pm$ 0.1	10.2 $\pm$ 5.0
Módulo de Elasticidade $E$ , GPa	142 $\pm$ 65	160 $\pm$ 22

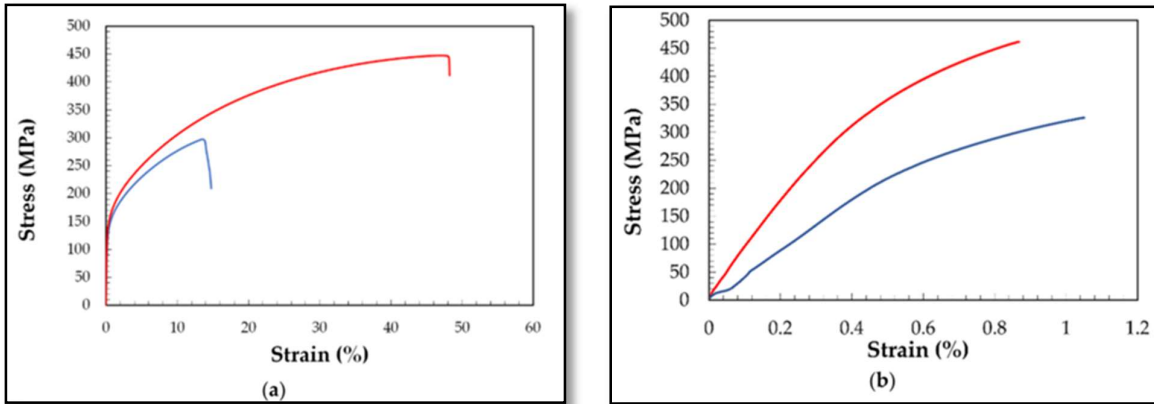
De acordo com vários autores, existem também dois fatores que impactam significativamente as propriedades mecânicas das estruturas de aço inoxidável. O fator design e o preenchimento aplicado [33].

Tobias Rosnitschek *et. al.* [34] realizou um estudo com aço inoxidável 316L com estruturas *honeycomb* com 25%, 50%, 75% e 100% de preenchimento. Ao realizar os ensaios de tração observou-se que as estruturas com 50% e 75% de preenchimento apresentaram os módulos de elasticidade mais altos enquanto as estruturas com 25% e 100% de preenchimento apresentaram os módulos de elasticidade mais baixos [34].

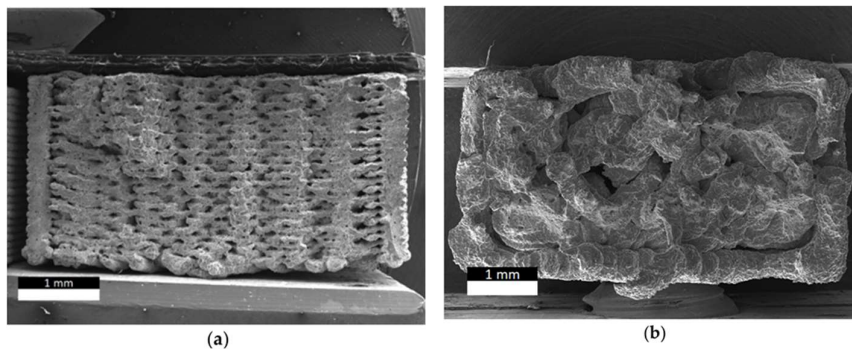


**Figura 2.15** - Esboço da secção transversal dos espécimes utilizados. O contorno das quatro camadas manteve-se constante, e o *preenchimento* hexagonal foi reduzido: (a) enchimento 25% (b) enchimento 50% (c) enchimento 75% (d) enchimento 100% [34].

Claudio Tosto *et. al.* [36] demonstra também que um dos fatores que distingue o aço 17-4 PH do aço 316L é a sua capacidade de alongamento, notando uma diferença substancial de 43% de alongamento do aço 316L em relação a menos de 1% de capacidade e alongamento do aço 17-4 PH (**Figura 2.16**). O autor corrobora os resultados de Slawomir Kedziora *et al.* [32] relativamente ao impacto da orientação da peça durante a impressão 3D. Concluiu-se que a direção horizontal (também conhecida como direção XY) é a mais aconselhada para o desenvolvimento das peças. Esta orientação refere-se à disposição da peça de forma que as suas camadas sejam impressas paralelamente à base da impressora. Ao imprimir nesta orientação horizontal, pode-se notar uma clara diferença na organização e aderência das camadas (**Figura 2.17**). Esta disposição resulta numa maior resistência mecânica da peça, pois as camadas são depositadas de forma contínua ao longo do plano horizontal, criando ligações mais fortes entre si. Em contraste, imprimir na direção vertical (ou direção Z) pode resultar em peças mais frágeis, pois as camadas são empilhadas umas sobre as outras, criando potenciais pontos de fraqueza entre elas [33].



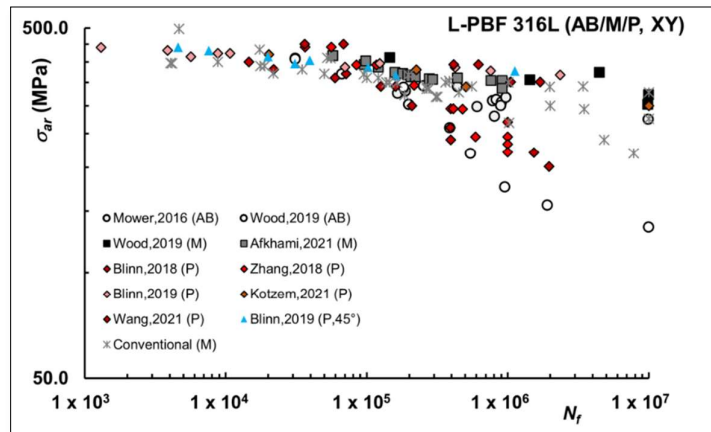
**Figura 2.16** - Curvas tensão- extensão para (a) *Ultrafuse 316L* e (b) *Markforged 17-4 PH*; (direção de impressão XY (vermelho) e XZ (azul)) [38].



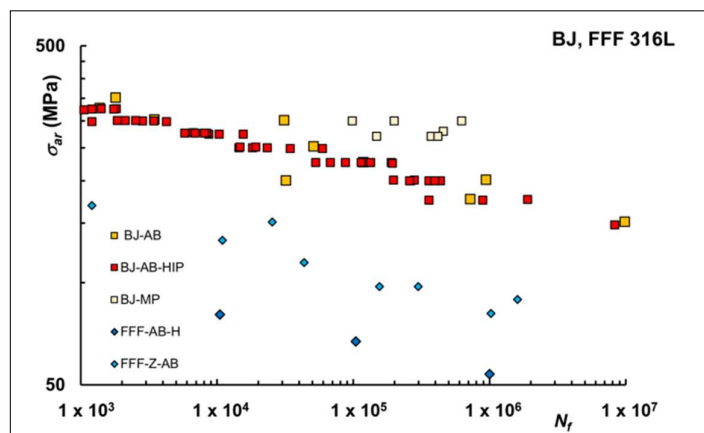
**Figura 2.17** - Morfologia da superfície na fratura (*Ultrafuse 316L* (a) impressão na direção XY (b) impressão na direção ZX) [38].

Outro fator que tem grande impacto na utilização destes metais e que surge como produto das propriedades mecânicas é a resistência fadiga. Os implantes metálicos como próteses ortopédicas e dispositivos cardiovasculares, estão sujeitos a cargas cíclicas repetitivas ao longo do tempo o que pode resultar em deterioração prematura do implante devido a fadiga, levando à necessidade de intervenções cirúrgicas ou, em casos extremos, a emergências médica [55]. Andrea Avanzini *et. al.* [55] apresenta considerações importantes no que toca à fadiga de peças de aço inoxidável 316L produzidas por FA. O autor começa por fazer uma comparação entre processos convencionais (**Figura 2.18**) e tecnologias de FA. Uma das suas primeiras conclusões decorre da verificação da resistência à fadiga das peças desenvolvidas por FA, que depois de tratamentos de pós processamento alcançam valores semelhantes a peças fabricadas por métodos convencionais. O estudo mostra também que a resistência à fadiga é sensível à orientação de construção e os dados da literatura confirmam que amostras impressas na orientação plana (XY) são geralmente mais resistentes à fadiga. Após pós processamento, estas amostras podem atingir o limite de fadiga a  $10^7$  ciclos para valores até

cerca de 330 MPa, com uma resistência à fadiga comparável ao 316L convencional, tal como mostra a **figura 2.19** [55].



**Figura 2.18** – Ensaio de fadiga - Tensão vs N° de ciclos de carga – Métodos convencionais, [53].



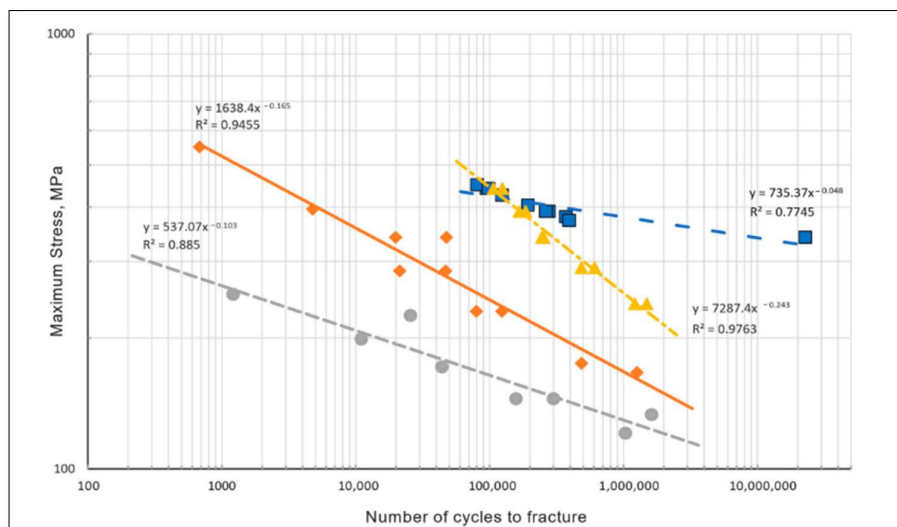
**Figura 2.19** – Ensaio de fadiga - Tensão vs N° de ciclos de carga – Métodos de FA, [53].

Slawomir Kedziora *et. al.* [33] vai mais a fundo nesta questão e compara a resistência à fadiga do aço inoxidável 316L com a do aço inoxidável 17-4PH.

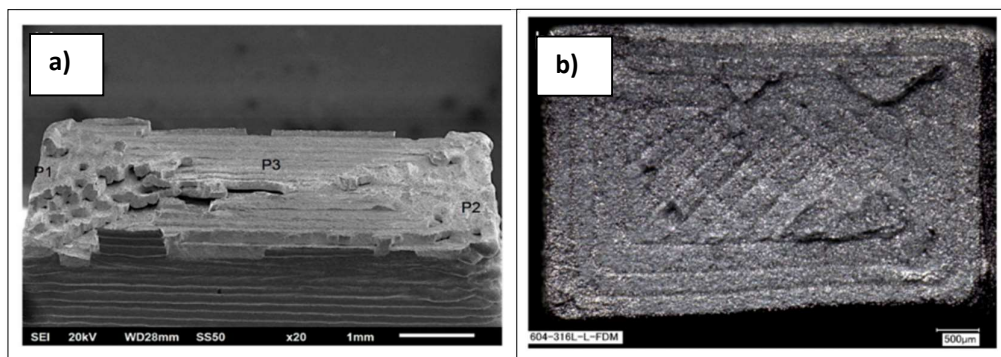
O autor afere a resistência à fadiga dos aços inoxidáveis 316L e 17-4 PH produzidos pelo método de Metal FFF e conclui que estes apresentam diferenças significativas. As peças de aço 316L, produzidos pela BASF *Ultrafuse*, exibem uma resistência à fadiga relativamente baixa quando comparados a outros métodos de FA, como SLM. Como mostra na **figura 2.20** para  $1 \times 10^6$  ciclos, a resistência à fadiga das peças de 316L desenvolvidas pelo método FFF é consideravelmente inferior à das peças SLM [55].

Por outro lado, as peças de 17-4 PH, produzidas pelo método FFF pela *Markforged*, apresentam uma resistência à fadiga ainda menor que os do 316L. O mecanismo de fratura destas estruturas é dominado pela delaminação das camadas impressas (**Figura 2.21**), resultando em fraturas planas e fracas, com pouca ou nenhuma deformação plástica, caracterizando uma fratura de fadiga frágil [34].

Slawomir Kedziora *et. al.* [34] explica que os defeitos internos, como vazios entre as camadas, são fontes significativas de iniciação de fendas em ambos os materiais, mas são mais severos nas amostras de 17-4 PH, resultando em propriedades mecânicas inferiores e resistência à fadiga muito baixa [34].

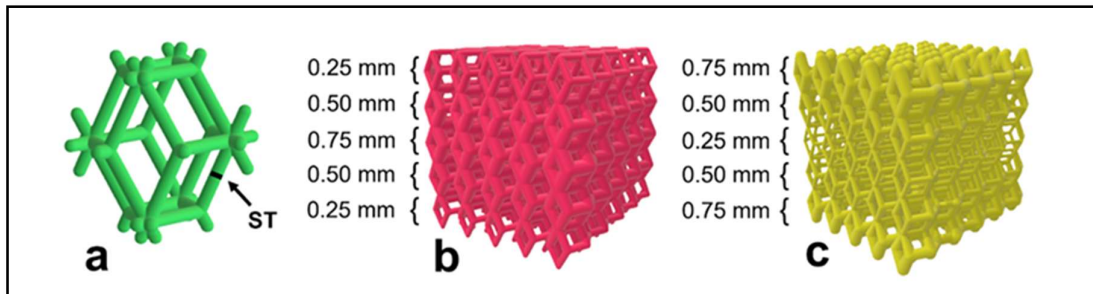


**Figura 2.20** - Ciclos de Fadiga (Azul – 316L por SLM; Amarelo – 316L por SLM; Laranja – 17-4 PH por Metal FFF; Cinzento – 316L por Metal FFF) [34].



**Figura 2.21** - Fratura de Fadiga do aço 17-4 PH (a), Fratura de Fadiga do aço 316L (b) [32].

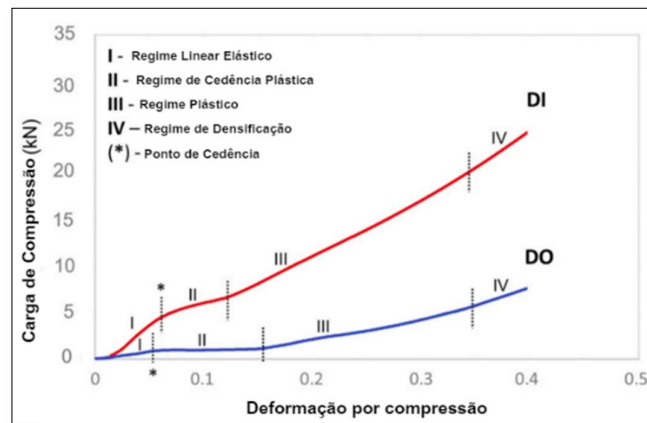
Outro exemplo de como o design e preenchimento influenciam as propriedades mecânicas e de biocompatibilidade encontra-se no estudo de Maria Laura Gatto *et. al.* [56] representado na figura 2.22. e realizado com estruturas dodecaédricas rômbricas de aço inoxidável 316L, desenvolvidas por fusão seletiva a laser.



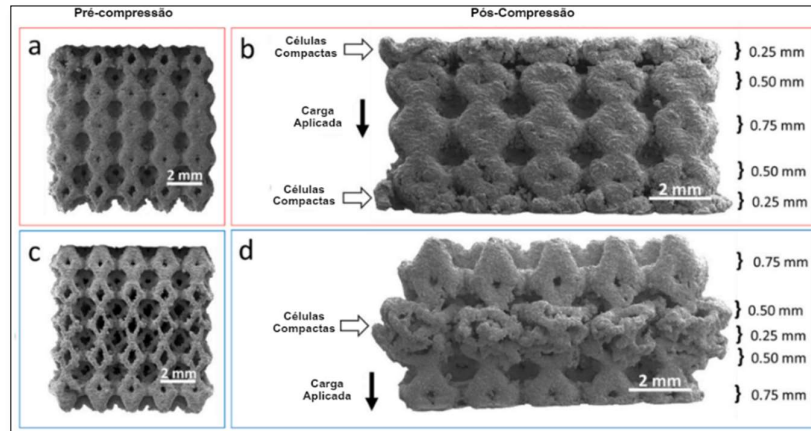
**Figura 2.22** - Esquemática da geometria rômbrica dodecaédrica. (a) célula unitária, (b) geometria graduada dense-in (DI), (c) geometria graduada dense-out (DO) [56].

Foi demonstrado que durante os testes de compressão, a deformação plástica começa nas células unitárias de menor tamanho. Isto indicou que a sequência de deformação ao longo do tempo varia conforme o tamanho das células, com as de tamanho mais reduzido a atingir a densificação enquanto as maiores ainda se encontravam no regime de escoamento plástico [56].

Alem disso, o comportamento mecânico das estruturas impressas com densidades de preenchimento variável (**Figura 2.23 e Figura 2.24**), DI (densidade crescente do exterior para o interior) e DO (densidade decrescente do exterior para o interior) é distinto. A DO, em particular, apresenta uma resistência à compressão próxima à do osso cortical sugerindo que a mesma pode suportar cargas mecânicas semelhantes tornando-a potencialmente útil para aplicações em regeneração óssea [56].



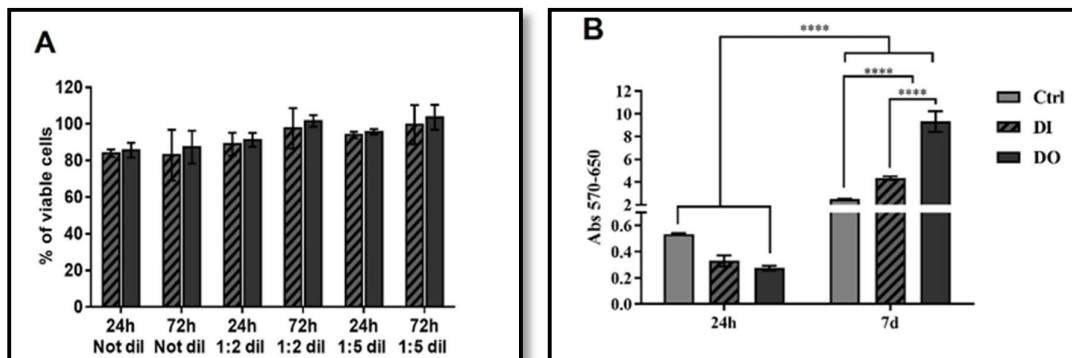
**Figura 2.23** - Comportamento mecânico sob compressão das estruturas DI (vermelho) e DO (azul) (Adaptado de [56]).



**Figura 2.24** - Imagens SEM pré-compressão e pós-compressão das estruturas DI (vermelho) e DO (azul) (Adaptado de [56]).

Em relação às suas propriedades biológicas, a respectiva avaliação após 24 horas e 7 dias de incubação revela que a geometria graduada DO melhora a proliferação celular em comparação com a DI. Esta melhoria é atribuída principalmente ao maior tamanho dos poros da DO, que facilita a difusão de nutrientes e oxigênio para as células, promovendo um ambiente mais favorável para o crescimento celular [56].

Os Testes de viabilidade celular (MTT) representados na **figura 2.25**. indicam que, após 7 dias, a geometria DO promove maior proliferação celular e atividade metabólica. Análises de microscopia eletrônica revelam uma distribuição celular homogênea nas superfícies das estruturas, iniciando a produção de matriz extracelular (ECM) após 7 dias. A geometria DO destaca-se como uma opção promissora devido à sua superior promoção da proliferação celular [56].



**Figura 2.25** - Avaliação biológica dos *scaffolds* DI e DO. O histograma em A mostra a viabilidade das células incubadas durante 24 h e 72 h com meio condicionado não diluído ou diluído 1:2 e 1:5 derivado dos *scaffolds* DI e DO. Os dados são expressos em % em relação às células cultivadas com meio normal. Em B, a viabilidade das células semeadas nos *scaffolds* DI e DO foi monitorizada após 24 h e 7 dias; os dados são expressos em Absorbância [56].

Outro fator que tem um impacto significativo nas propriedades biológicas é a rugosidade superficial que influencia diretamente como as células interagem com a superfície dos metais. Segundo Ilven Mutlu *et. al.* [46], este fator tem impacto direto nas propriedades biológicas dos metais. O autor, os materiais para implantes têm de ter uma rugosidade superficial suficiente para aumentar a área de contacto com o tecido de forma a promover viabilidade celular [46].

Iqtidar Ahmed Gul *et. al.* [57] afirma também que ao aumentar a área de contacto a adesão celular aumenta, promovendo osteointegração. Não obstante, a rugosidade não pode ser excessiva porque aumenta a probabilidade de corrosão.

No contexto dos aços inoxidáveis estudados, Slawomir Kedziora *et. al.* [34] utiliza os parâmetros Ra, que representa a média aritmética das variações da rugosidade dentro de um comprimento da amostra, e o Rz, que soma a altura do pico mais alto e das depressões mais profundas para traçar um perfil mais preciso dos extremos da superfície do aço inoxidável 316L e 17-4 PH, que podem ter um impacto significativo na funcionalidade de uma peça, incluindo como referido anteriormente na adesão celular (**Tabela 2.6**) [34].

Os resultados apresentados demonstram que as amostras de aço inoxidável fabricadas por Metal FFF (Fused Filament Fabrication) exibem valores de rugosidade significativos. Especificamente, na orientação XY, as amostras BASF *Ultrafuse* 316L e *Markforged* 17-4 PH atingiram médias Ra de 7,3 µm e 8,2 µm, respetivamente. Na orientação XZ, as amostras BASF *Ultrafuse* e *Markforged* 17-4 PH alcançaram médias Ra de 7,5 µm e 16,6 µm, respetivamente tal como mostra a **Tabela 2.6** [34].

Os valores altos de Rz das amostras de metal fabricadas por *Metal* FFF indicam a presença de extremos elevados no perfil da superfície, caracterizando superfícies com picos proeminentes Slawomir Kedziora *et. al.* [34] partilha da mesma opinião que autores anteriormente referidos, afirmando que os picos e vales profundos são particularmente importantes para a adesão celular, pois podem fornecer âncoras físicas para as células aderirem. Superfícies com valores elevados de Rz podem promover uma adesão celular mais eficiente devido à maior área de contacto e às ancoras mecânicas oferecidas pelos picos e vales extremos [34]. Conclui-se assim que as amostras FFF com maiores valores de Ra e Rz sugerem uma superfície mais rugosa, potencialmente mais favorável para a adesão celular devido à topografia acentuada [34].

**Tabela 2.6** - Média e desvio padrão (média ± desvio padrão) da rugosidade superficial [34]

Rugosidade	Direção de Medição	Markforged 17-4 PH	BASF Ultrafuse 316L
Ra, µm	Flat, along a sample	8.15 ± 0.85	7.34 ± 1.02
Rz, µm	Flat, along a sample	47.67 ± 5.64	43.09 ± 4.56
Ra, µm	Side, along a sample	16.55 ± 1.22	7.49 ± 1.15
Rz, µm	Side, along a sample	77.84 ± 9.12	46.23 ± 6.41

## 3. Trabalho Experimental

### 3.1. Seleção do Material

Os dois maiores desafios na aplicação de aços inoxidáveis em dispositivos ortopédicos são reduzir o módulo de elasticidade e resistência à tração e aumentar a resistência à corrosão. Sendo assim, para evitar a rejeição do dispositivo, pretende-se por um lado diminuir o módulo de elasticidade e resistência à tração para o intervalo de valores referidos no capítulo **2.16**, de modo a evitar problemas maioritariamente de *stress shielding*. Por outro lado, pretende-se aumentar a resistência à corrosão.

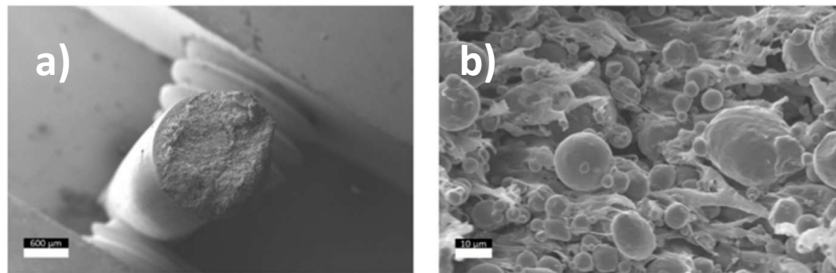
Esta tarefa nem sempre é fácil, dependendo bastante, não só das características de fabrico dos aços 17-4 PH e 316L, como também da localização do implante no corpo humano e do próprio paciente.

De acordo com os estudos mencionados anteriormente pode-se concluir que as propriedades mecânicas que se adequam melhor para este estudo, pelos motivos acima referidos, são as do aço inoxidável 316L. O facto do aço 316L ter uma tensão de cedência substancialmente mais reduzida que o 17-4 PH contribui para reduzir os riscos de *stress shielding*. Para além disso o seu alongamento é bastante maior, tendo assim maior ductilidade, contribuindo assim para uma maior deformação sem fratura. Também, de modo geral, o seu módulo de elasticidade é mais reduzido, contribuindo para que haja uma transferência de carga para o osso circundante.

O aço inoxidável 316L também apresenta uma resistência à corrosão maior que o 17-4 PH devido à presença do molibdénio e teor mais elevado de níquel, evitando um dos maiores problemas em implantes metálicos - corrosão localizada. Ambos os elementos promovem a manutenção da camada de óxido de crómio que protege o dispositivo ortopédico.

Não obstante, o níquel pode tornar-se nocivo para pacientes com alergia levando a potencial rejeição do implante. Como o aço 17-4 PH apresenta baixo teor deste elemento pode ser uma solução viável para estes casos específicos, mesmo estando sujeito à probabilidade de haver corrosão localizada e maior probabilidade de ocorrer o efeito de *stress shielding*.

O material utilizado na parte experimental do projeto foi o filamento *Ultrafuse®* 316L, um compósito de metal-polímero destinado à produção de componentes metálicos em aço inoxidável do tipo 316L (**Figura 3.1**). Este filamento é projetado para ser utilizado em sistemas de impressão FFF (*Fused Filament Fabrication*) padrão, seguido por processos de remoção de ligante e sinterização, comuns na indústria [38, 58].



**Figura 3.1** - Análise SEM de secção transversal do filamento *Ultrafuse* 316L (a) ampliação 50x; (b) ampliação 2500x [38].

Este filamento está disponível em dois diâmetros: 1,75 mm e 2,85 mm, com uma tolerância de diâmetro de  $\pm 0,050$  mm e  $\pm 0,1$  mm, respetivamente. A sua circularidade é também assegurada, com uma tolerância de  $\pm 0,050$  mm para o diâmetro de 1,75 mm e de  $\pm 0,05$  mm para o diâmetro de 2,85 mm. O filamento foi fornecido em bobinas de 3,0 kg, adequadas para suportar longos períodos de produção contínua [38,58].

A composição típica do filamento *Ultrafuse*® 316L (**Tabela 3.1**) após o processo de sinterização é cuidadosamente formulada para garantir as propriedades desejadas do aço inoxidável tipo 316L. O teor de carbono (C) é mantido em níveis muito baixos, até 0,03%, para minimizar a corrosão intergranular. O crómio (Cr), presente numa faixa de 16% a 18%, confere resistência à corrosão, enquanto o níquel (Ni), com um teor de 10% a 14%, melhora a resistência e a ductilidade do material. O manganês (Mn) é controlado para um máximo de 2%, e o molibdénio (Mo), que varia entre 2% e 3%, aumenta a resistência à corrosão em ambientes agressivos. O silício (Si) é mantido abaixo de 1%, e o restante da composição é predominantemente ferro (Fe), equilibrando a liga e proporcionando a base estrutural do aço inoxidável [38,58].

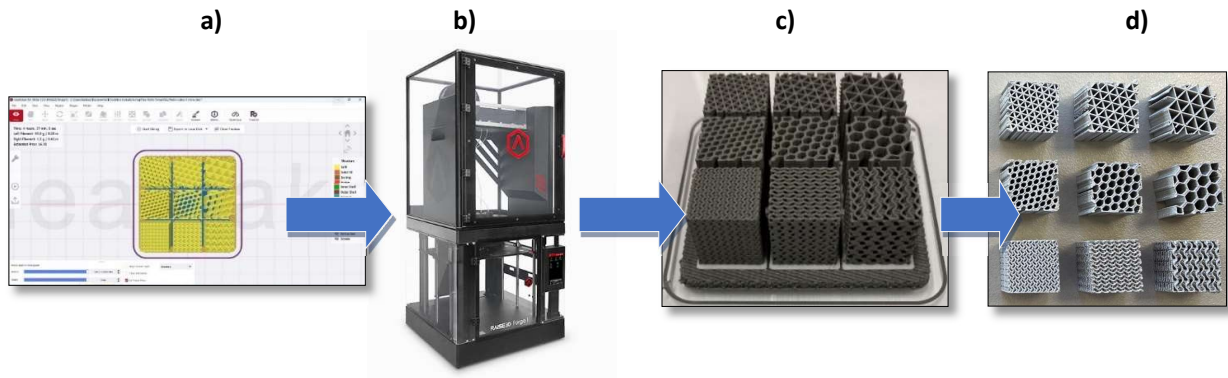
**Tabela 3.1** - Composição típica do filamento *Ultrafuse* 316L após sinterização [58].

C %	Cr %	Ni %	Mn %	Mo %	Si %	Fe %
≤ 0.03	16-18	10-14	≤ 2	2-3	≤ 1	Balance

### 3.2. Processo de Impressão 3D

Na primeira fase de preparação do processo de impressão das estruturas utilizou-se o software de *slicing IdeaMaker*, da *Raise3D*, para definir os designs e parâmetros de impressão tais como a altura da camada, velocidade de impressão, tipo de *infill* (preenchimento) e densidade de preenchimento (percentagem de material sólido).

As peças foram impressas na impressora Forge1 e enviadas para *Elnik Systems GmbH*, parceiro da *BASF Forward AM* para realizar as etapas de pós processamento para remoção de ligante e subsequente sinterização (**Figura 3.2**).

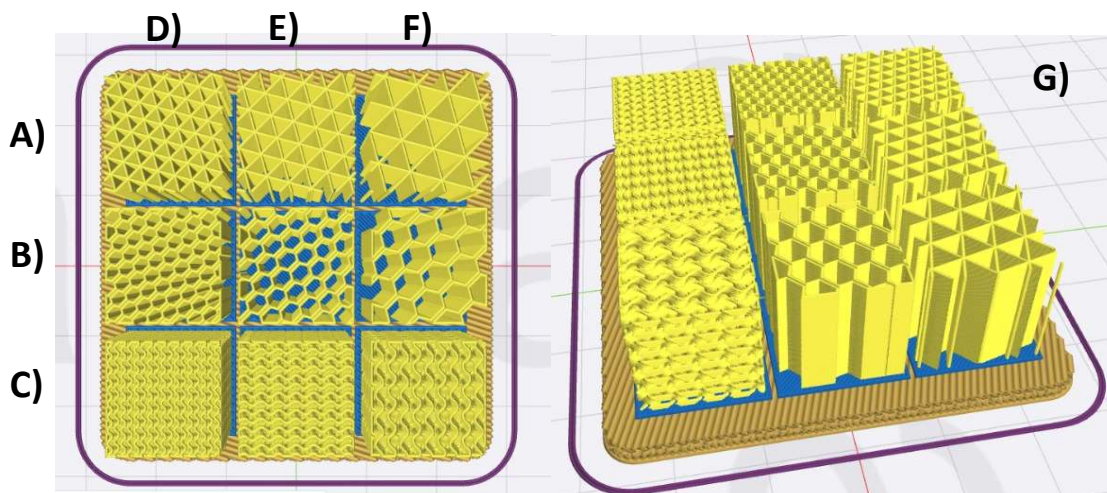


**Figura 3.2** - Etapas do processo de impressão 3D; *slicing* no *ideaMaker* (a); impressora *Raise3D Forge1* (b); peças após impressão (c); peças após pós-processamento (d)

### 3.3. Design e modelação das peças

Selecionou-se para este estudo três *designs* diferentes – giroíde, triangular e *honeycomb*, sendo que foram impressas estruturas com três densidades de preenchimento - 35%, 50% e 65%, para cada *design* tal como mostra a **Figura 3.3**.

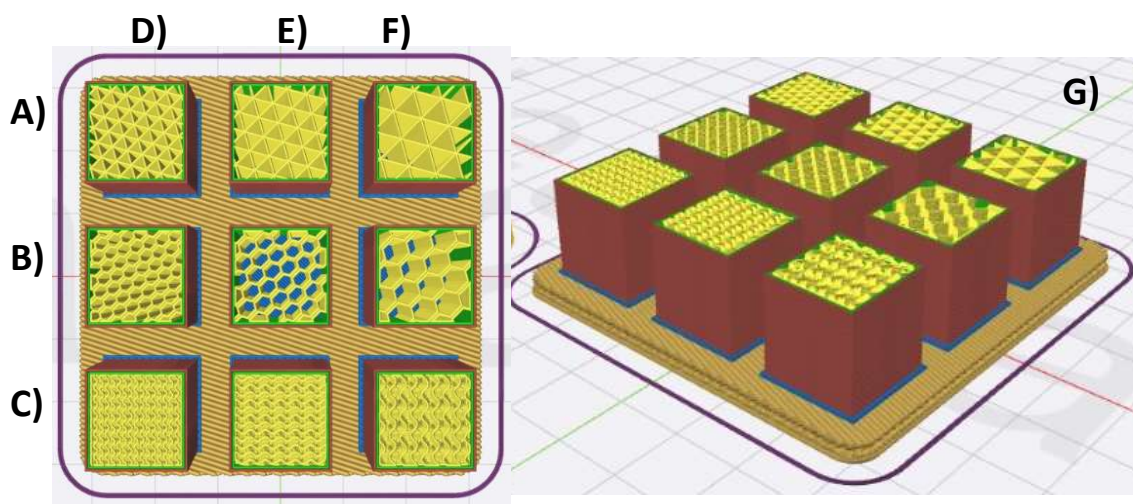
A impressão foi feita em formato cúbico para obter estruturas com dimensões finais de 12x12x12 mm, altura de camada de 0,15mm e velocidade de impressão de 30mm/s.



**Figura 3.3** - Estruturas sem camada: a) *design* triangular b) *design* *honeycomb* c) *design* giroíde d) 65% *preenchimento* e) 50% *preenchimento* f) 35% *preenchimento* g) visão lateral das estruturas.

Foram também impressas estruturas com 2 camadas exteriores densas de 0,4 mm de espessura para construir uma parede exterior (aqui designada de camada externa) com 0,8 mm de espessura, tal como mostra a **Figura 3.4**.

Atendendo à contração geométrica inerente às fases de pós-processamento (de remoção do ligante e de sinterização) efetuou-se ainda, nesta fase de preparação do processo de impressão, o redimensionamento linear das estruturas nos três eixos (X, Y e Z), com os parâmetros de escala da **figura 3.5**.



**Figura 3.4** - Estruturas com camada: (a) design triangular; (b) *design honeycomb*; (c) *design giroide*; (d) 65% *preenchimento*; (e) 50% *preenchimento*; (f) 35% *preenchimento*; (g) visão lateral das estruturas.

Estes parâmetros podem ser manualmente alterados, tal como mostra a **Figura 3.5**, mas optou-se por utilizar os valores propostos pela BASF, fabricante do filamento – 19% no eixo X e Y e 22% no eixo Z.



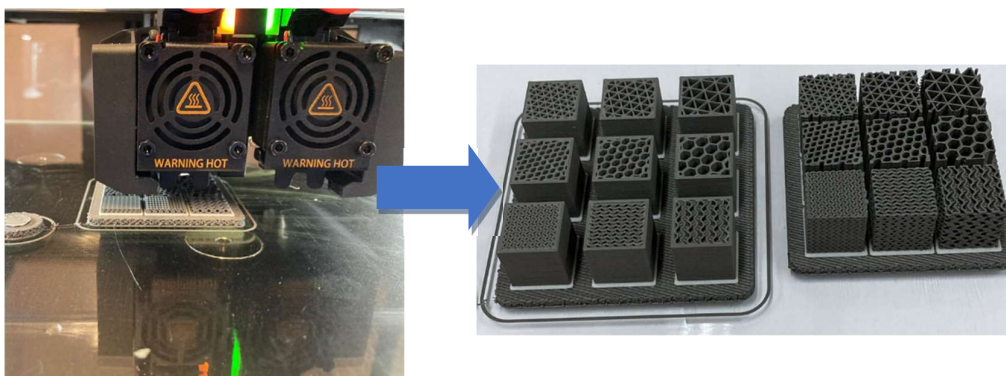
**Figura 3.5** - Parâmetros de redimensionamento para compensar a contração das estruturas impressas nas fases de pós-processamento.

### 3.4. Impressão dos Modelos

Foram realizadas duas impressões, como mostra a **Figura 3.6**, uma impressão para as estruturas sem camada e uma impressão para as estruturas com camada externa.

No início é feita a base com o filamento *Ultrafuse 316L* e inserida bases de suporte de material em cerâmico.

As estruturas sem camada demoraram 4 horas e 37 minutos a imprimir e apresentaram pesos de 93 gramas, as estruturas com camada demoraram 5 horas e 43 minutos e apresentaram pesos de 123,9 gramas.

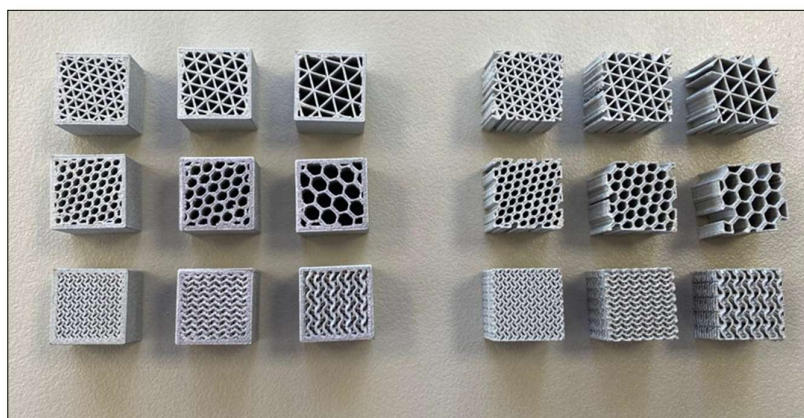


**Figura 3.6** - Impressão das estruturas na *Raise3D Forge1* – Peças após Impressão das estruturas na *Raise3D Forge1*.

### 3.5. Remoção de Ligante e Sinterização das Estruturas

O processo de pós-impresão para peças metálicas impressas em 3D com *Ultrafuse 316L* envolveu duas etapas cruciais de pós-processamento: remoção de ligante e sinterização, descritos no Capítulo 2 (2.10). Estes tratamentos foram realizados na *Elnik Systems GmbH*, parceiro da *BASF Forward AM*, garantindo um processo controlado e de alta qualidade. A remoção de ligante foi realizada num forno catalítico da *Elnik Systems*, utilizando uma mistura de 4% de ácido nítrico em nitrogénio, sob uma atmosfera de hidrogénio. Tipicamente, este processo é realizado a 120°C e considera-se concluído quando se atinge uma perda mínima de 10,5% do material. A sinterização, também realizada na *Elnik Systems GmbH*, manteve a atmosfera de hidrogénio. Recomenda-se o uso de suportes de sinterização de  $Al_2O_3$  com 99,6% de pureza. O ciclo típico de sinterização envolve um aquecimento inicial de temperatura ambiente a 600°C a uma taxa de 5 K/min, mantendo esta temperatura por 1 hora. Em seguida, a temperatura é elevada de 600°C a 1380°C à mesma taxa, mantendo-se por 3 horas, seguido de um arrefecimento natural do forno. Este processo de pós-processamento foi crucial para transformar as peças impressas em 3D em componentes metálicos sólidos e funcionais (Fig. 3.7), com propriedades mecânicas comparáveis às peças produzidas por métodos tradicionais [58].

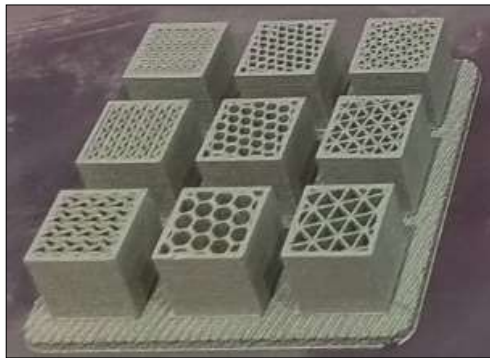
Durante a fase de sinterização, os elementos podem reagir com a carga cerâmica do filamento da camada de suporte (alumina), dando origem ao pó cor-de-rosa (Figuras 3.8 e 3.9), resultado da passagem do filamento da camada de suporte pelo processo de remoção de ligante e sinterização.



**Figura 3.7** - Estruturas de aço inoxidável 316L após concluídas todas as etapas de pós processamento (sinterização e remoção de ligante).



**Figura 3.8** - Estruturas de aço inoxidável 316L com e sem parede logo após sinterização.



**Figura 3.9** - Estruturas de aço inoxidável 316L com parede logo após sinterização.

## 3.6. Caracterização das Estruturas

### 3.6.1. Medição das Dimensões e Densidades das Estruturas

Como parte fundamental do trabalho, efetuou-se o estudo da contração geométrica das estruturas impressas com os diferentes preenchimentos: triangular, *honeycomb* e giroide. A quantificação deste fenômeno é crucial neste processo de fabrico, para na fase de projeto garantir a precisão dimensional das peças finais.

As estruturas com camada exterior (*parede*) foram analisadas para todas as densidades (65%, 50% e 35%) nas direções (X, Y e Z), como mostra a **tabela 3.3**. As medições das dimensões das estruturas nas direções X, Y e Z foram realizadas utilizando um paquímetro para medidas iniciais e um microscópio *Mitutoyo* TM equipado com cabeças micrométricas para medidas mais precisas, tal como mostra a **Figura 3.10**.



**Figura 3.10** - Microscópio *Mitutoyo* TM utilizado para as medições das estruturas impressas.

É importante notar que não foi possível obter medidas no eixo Z para a estrutura *honeycomb* com 50% de densidade antes do processo de remoção de ligante pois estas estruturas estavam na zona central da peça impressa antes do pós-processamento. Esta limitação deve ser considerada na análise dos resultados para esta configuração específica.

As amostras foram medidas antes da remoção de ligante e após o processo de sinterização. A contração em cada direção foi avaliada através das medições das dimensões  $L$  das estruturas em cada direção através de:

$$Shrinkage (\%) = \frac{L_{inicial} - L_{final}}{L_{inicial}} \times 100$$

**Eq. 3.1** - Determinação da contração linear das estruturas impressas.

**Tabela 3.2** - Medidas no eixo x,y e z das estruturas triangular, *honeycomb* e giroide com preenchimento de 35%,50% e 65% (em milímetros).

Dimensões das Estruturas com Camada antes do processo de Debinding											
eixo x	65% infill	50% infill	35% infill	eixo y	65% infill	50% infill	35% infill	eixo z	65% infill	50% infill	35% infill
triangular	14,33	14,47	14,32	triangular	14,3	14,38	14,34	triangular	14,62	14,58	14,65
	14,32	14,41	14,36		14,32	14,3	14,35		14,6	14,71	14,71
	14,33	14,52	14,43		14,32	14,35	14,3		14,61	14,69	14,74
honeycomb	14,31	14,45	14,31	honeycomb	14,37	14,38	14,39	honeycomb	14,61	-	14,66
	14,35	14,43	14,33		14,37	14,32	14,36		14,61	-	14,64
	14,4	14,45	14,34		14,34	14,33	14,34		14,61	-	14,64
giroide	14,27	14,47	14,34	giroide	14,31	14,3	14,32	giroide	14,62	14,6	14,59
	14,17	14,47	14,37		14,31	14,3	14,35		14,68	14,63	14,61
	14,29	14,42	14,4		14,35	14,31	14,32		14,61	14,6	14,62
Dimensões das Estruturas com Camada depois do processo de Sinterização											
eixo x	65% infill	50% infill	35% infill	eixo y	65% infill	50% infill	35% infill	eixo z	65% infill	50% infill	35% infill
triangular	11,84	12,13	12,02	triangular	11,8	11,78	11,86	triangular	11,74	11,79	11,75
	11,92	11,85	11,86		11,81	11,8	11,82		11,71	11,7	11,66
	11,78	12	12,11		11,81	11,97	11,93		11,7	11,71	11,76
honeycomb	11,93	11,99	11,97	honeycomb	11,91	11,92	11,75	honeycomb	11,82	11,66	11,76
	11,91	11,94	11,99		11,92	11,86	11,83		11,66	11,66	11,77
	11,95	12	11,91		11,9	11,97	11,84		11,77	11,68	11,84
giroide	11,9	11,88	11,83	giroide	11,8	11,78	11,91	giroide	11,6	11,71	11,73
	11,85	11,96	11,8		11,84	11,82	11,87		11,63	11,69	11,72
	11,86	11,97	11,86		11,82	11,84	11,88		11,6	11,74	11,85

Adicionalmente, foram realizadas medições de peso e cálculos de densidade arquimediana de cada estrutura, através de:

$$\rho_{arq} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{H_2O}} \cdot \rho_{H_2O}$$

**Eq. 3.2** - Fórmula de cálculo da densidade de Arquimedes (contração) para as estruturas impressas.

em que  $m_{ar}$  e  $m_{H_2O}$  são os pesos de cada estrutura, no ar e dentro de água, respetivamente, e  $\rho_{H_2O}$  é a densidade da água à temperatura ambiente.

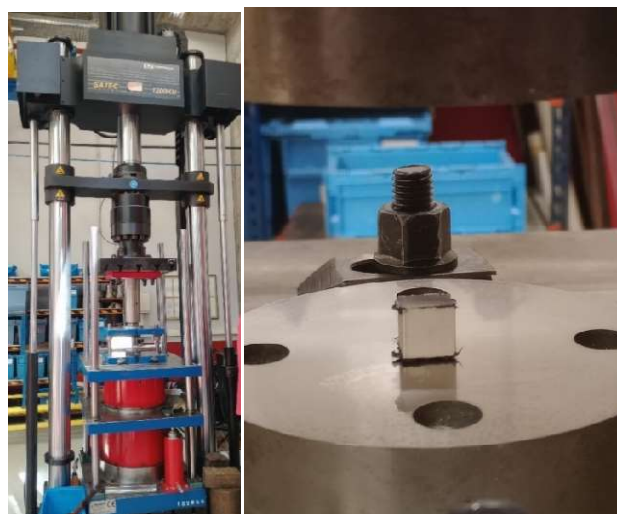
A medição da densidade de cada estrutura, através do método de Arquimedes, permitiu ainda determinar a porosidade relativa de cada estrutura, em relação à densidade teórica do aço inoxidável denso, através de:

$$Porosidade = 1 - \left( \frac{\text{Densidade da estrutura}}{\text{Densidade máxima teórica}} \right)$$

**Eq. 3.3** - Cálculo da porosidade das estruturas impressas.

### 3.6.2. Ensaios de Compressão Uniaxial

A caracterização mecânica das estruturas foi realizada numa máquina universal de ensaios mecânicos, hidráulica, da marca *Instron*, modelo *Satek Series* (**Fig. 3.11.**), com uma célula de carga de 1200kN. Utilizaram-se 2 pratos planos em aço ferramenta temperados, com dimensão superior à dos provetes, para realizar a compressão. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente a uma velocidade constante de 2,5 mm/min. Durante os ensaios foram registados os valores de força (em kN) e os valores do deslocamento (em mm) do prato compressor superior. Para mitigar os efeitos do atrito na interface dos provetes com os pratos compressores utilizou-se uma massa lubrificante à base de molibdénio (MoS<sub>2</sub>).



**Figura 3.11** - Máquina com provetes utilizados para os testes de compressão (*Satek Series 1200kN Instron* e provete de aço inoxidável 316L com camada).

Para garantir a precisão das medições durante os ensaios de compressão, foi essencial, em primeiro lugar, determinar o *offset X* da máquina de teste. Este passo é fundamental, pois o *offset X* refere-se à correção necessária para ajustar a posição inicial dos sensores, garantindo que o ponto zero da medição esteja corretamente calibrado. Sem este ajuste, as leituras subsequentes poderiam conter erros sistemáticos, comprometendo a validade dos resultados. Após a determinação do *offset*, procedeu-se à calibração da curva de complacência da máquina de ensaios e da ferramenta utilizada. A complacência refere-se à deformação ou flexibilidade que a máquina e as ferramentas apresentam sob carga, e a sua calibração permite isolar a deformação das estruturas em estudo, eliminando a deformação inerente à máquina e às ferramentas. Esta etapa é crucial para assegurar que a resposta medida corresponde exclusivamente à deformação das peças de aço testadas, assegurando a fiabilidade dos resultados obtidos. Importa, no entanto, salientar que, atendendo à elevada

capacidade da máquina de ensaios e à dimensão da ferramenta de ensaios, a deformação deste conjunto (complacência), para os valores de carga registados nestes ensaios, é significativa e interfere nos resultados obtidos do módulo de elasticidade.

As medidas experimentais das dimensões iniciais das estruturas impressas, conforme apresentado na **tabela 3.2**, juntamente com os registos experimentais (variação de altura, ( $\Delta h$ ), e força aplicada, (F)) dos ensaios de compressão, possibilitaram a determinação das curvas de tensão nominal ( $\sigma$ ) – extensão nominal ( $\epsilon$ ) de cada estrutura. Estas curvas são fundamentais para compreender o comportamento mecânico das peças, permitindo a análise e quantificação da rigidez, resistência mecânica e da deformação até ao ponto de fratura, fornecendo uma visão clara das propriedades mecânicas de cada estrutura em estudo. Os valores da tensão e da extensão nominais durante cada ensaio foram determinados do seguinte modo:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

**Eq. 3.4** - Fórmula de cálculo da Tensão para as estruturas impressas.

$$\epsilon = \frac{\Delta h}{h_0}$$

**Eq. 3.5** - Fórmula de cálculo da Extensão para as estruturas impressas.

em que  $A_0$  e  $h_0$  são os valores iniciais da área da secção da estrutura impressa no plano perpendicular à direcção de aplicação da força de compressão e a respetiva altura.

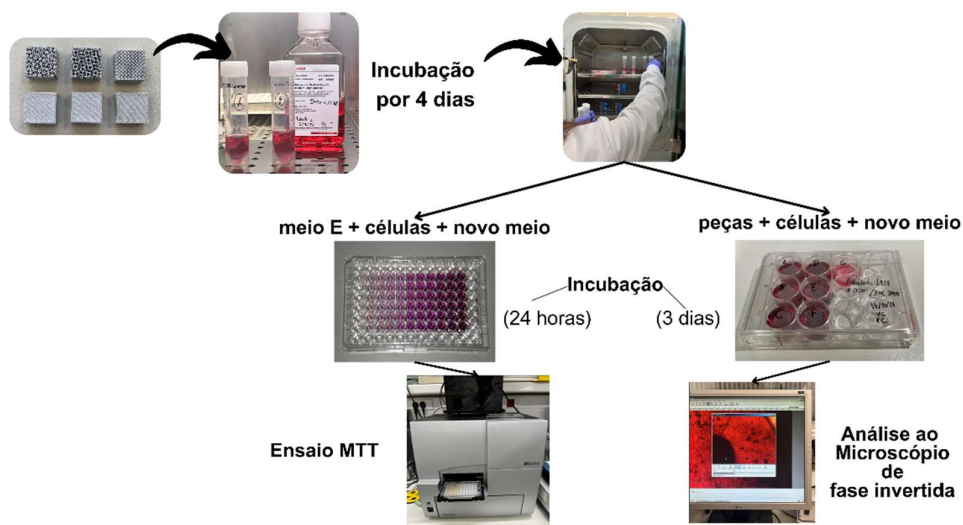
Após o tratamento dos resultados experimentais de tensão e extensão de cada ensaio, foi necessário remover os pontos iniciais de adaptação na curva de compressão que não refletiam o comportamento mecânico das estruturas testadas. O gráfico foi então limitado à fase do domínio elástico da curva tensão-extensão para avaliar a rigidez através do cálculo do módulo de elasticidade. Para determinar a tensão de limite de elasticidade de cada estrutura, foi traçada uma reta paralela à do domínio elástico, passando por uma extensão de 0,002. O ponto onde esta reta intersecta o gráfico forneceu a tensão limite de elasticidade convencional a 0,2%.

Finalmente, todos os dados foram organizados numa tabela (**Tabela 4.4**) que incluiu os módulos de elasticidade e as tensões de cedência das diferentes estruturas testadas (giroide, honeycomb e triangular), tanto com parede externa, como sem parede externa. Este procedimento garantiu uma análise detalhada e precisa das propriedades mecânicas dos provetes testados.

### 3.6.3. Avaliação da Citotoxicidade das Peças Produzidas

Foram realizados os 2 seguintes ensaios de citotoxicidade *in vitro* das 6 peças de aço inoxidável 316L com cultura de fibroblastos humanos L929. (**Figura 3.12**):

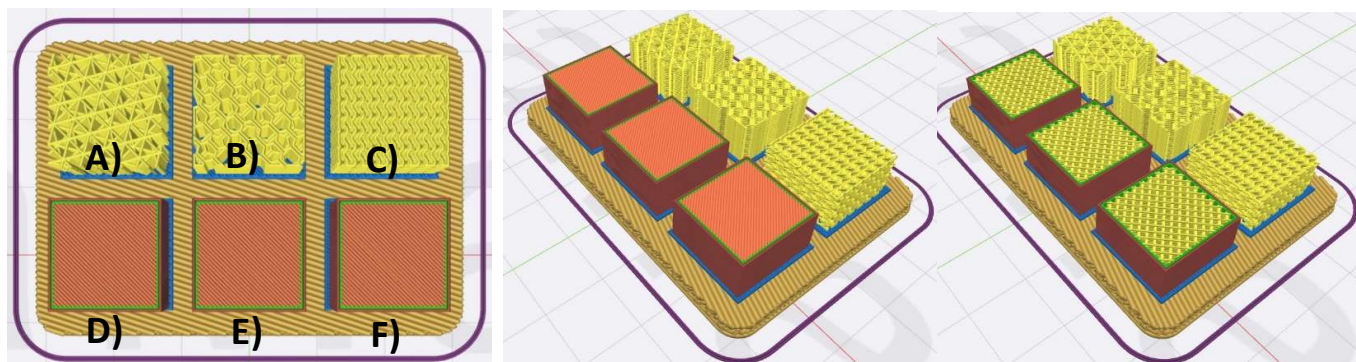
- Ensaio 1: Avaliação do meio, que esteve em contacto com as peças durante 4 dias, no crescimento e viabilidade celular.
- Ensaio 2: Avaliação do contacto direto com as peças com as células animais.



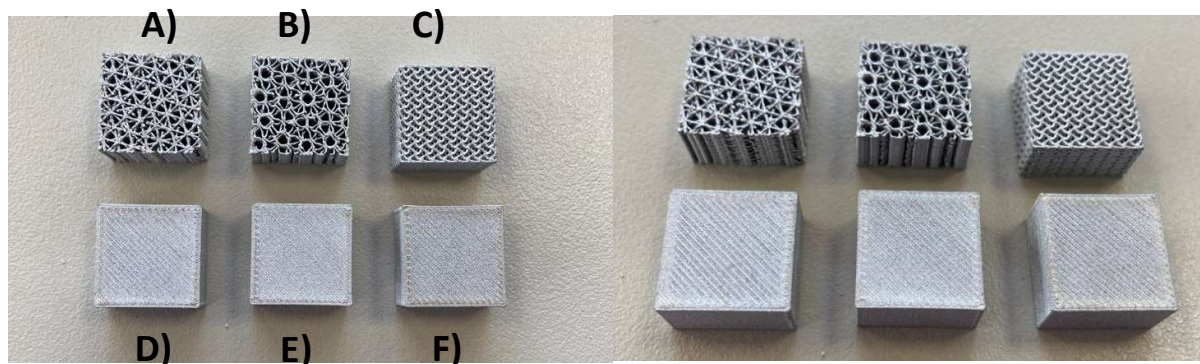
**Figura 3.12** - Etapas dos ensaios de citotoxicidade (meio E – DMEM e SFB no período de incubação de 4 dias) (novo meio – adição de DMEM e SFB).

Para os testes de citotoxicidade foram impressos 3 cubos com apenas camadas externas e preenchimento de 35% para que fosse possível adicionar a camada de cima e 3 cubos com 50% de preenchimento para os *designs honeycomb*, giroide e triangular (**Figura 3.13**).

As estruturas resultantes depois da sinterização apresentam-se na figura 3.14.



**Figura 3.13** - Modelação 3D das estruturas com apenas camadas externas e *preenchimento* de 35% (a,b,c) e triangular, *honeycomb* e giroide e *preenchimento* de 50% (d,e,f).



**Figura 3.14** - Estruturas com camadas externas e *preenchimento* de 35% (A,B, C) e estruturas triangular, *honeycomb* e giroide com *preenchimento* de 50%, sem camada externa ( D, E, F) depois de sinterizadas.

As peças foram esterilizadas a 121°C durante 20 min por autoclavagem (Autoclave, AJC, UNICLAVE 88).

#### **Ensaio 1: Avaliação do impacto de partículas libertadas das peças de aço na viabilidade celular:**

Submergiram-se as 6 peças individualmente em 6 tubos Falcons de 30 ml, cada com 8 ml de meio DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium, Paris) com 10% de SFB (Soro Fetal Bovino, Life Technologies). A um 7º frasco adicionou-se apenas meio de cultura sem qualquer peça, para controlo. Estes 7 frascos foram mantidos durante 4 dias a 37°C, 5% CO<sub>2</sub> e 95% de humidade numa estufa (Binder, CB 150) (**Figura 3.15**).

As peças foram categorizadas por letras com a seguinte correspondência: A, B, C - Estruturas com camadas externas e preenchimento de 35%; D – honeycomb com preenchimento de 50% sem camada; E – giroide com preenchimento de 50% sem camada e F – triangular com preenchimento de 50% sem camada.



**Figura 3.15** - Os 7 frascos com 8 ml de meio DMEM com 10% SFB, ou com as 6 peças de aço ou sem as peças de aço, incubados numa estufa durante 4 dias.

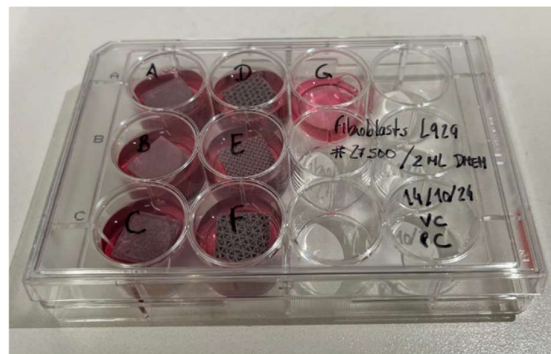
Após este período estes meios foram retirados dos frascos e utilizados para avaliar o impacto no crescimento celular numa placa de 96 poços (Nunc, Thermo-Fisher Scientific) (**Figura 3.16**). Foram testados quintuplicados de cada meio. Em cada poço da placa de 96 poços foi adicionado: 50  $\mu$ l do meio obtido anteriormente (*i.e.* após incubação durante 4 dias com as peças de aço), 10  $\mu$ l de fibroblastos L929 (contendo  $1 \times 10^5$  células), e o restante meio novo completo (*i.e.* meio DMEM com 10% SFB), até perfazer 100  $\mu$ l. Após inoculação das células, a placa foi colocada numa estufa a 37°C, 5% CO<sub>2</sub> e 95% de humidade (Binder, CB 150), até os poços controlo apresentarem uma confluência de ~80%, o que demorou 24h.

Após este período, a viabilidade celular foi quantificada através do protocolo MTT (Mosmann, T. *et. al.*) [70] de acordo com o fornecedor (Merck, Alemanha). O meio foi substituído por meio novo, e subsequentemente foi adicionado 10  $\mu$ l da solução de MTT a cada poço e misturado suavemente através de *tapping*. Procedeu-se à incubação da placa a 37°C durante 4 horas para metabolização. Durante este tempo as células vivas converteram o MTT em cristais de formazan, que apareceram como depósitos negros no fundo dos poços que continham células viáveis. Para solubilizar estes cristais, adicionou-se 100  $\mu$ l de isopropanol com HCL 0,04 N a cada poço e misturou-se com uma pipeta multicanal. Com isto dissolveu-se o formazan numa solução azul homogénea adequada para a medição da absorbância.



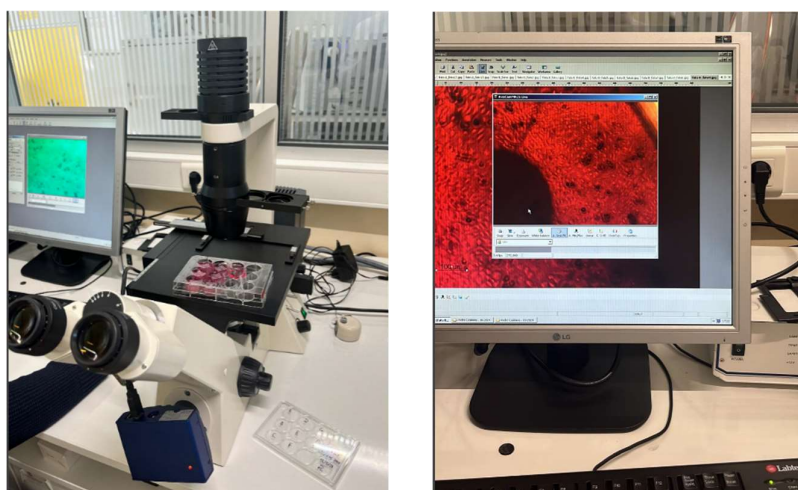
## Ensaio 2: Avaliação do contacto direto das células com as peças de aço:

As peças foram colocadas numa placa de 12 poços (Placa de Cultura, JetBiofil) (**Figura 3.18**). Um dos poços da placa foi utilizado como controlo, *i.e.*, sem as peças. A cada um dos 6 poços da placa de 12 poços foram adicionados: 20  $\mu$ l de células (contendo 27500 células), e 2 ml de meio novo completo (*i.e.*, meio DMEM com 10% SFB). A placa foi colocada na estufa a 37°C, 5% CO<sub>2</sub> e 95% de humidade até se atingir uma confluência de ~80%, o que demorou 3 dias.



**Figura 3.18** - Placa de 12 poços com meio novo e peças de aço inoxidável.

Para este ensaio foi analisado com um Microscópio óptico Axiovert 40 cfl de fase invertida equipado com uma objetiva com 10 vezes de ampliação sem luz filtrada (**Figura 3.19**), a adesão e proliferação celular dos fibroblastos L929 através do software *Axio Vision*.



**Figura 3.19** - Microscópio *Axiovert 40 CFL* de fase invertida.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Contração, Densidade e Porosidade

A análise das estruturas triangular, *honeycomb* e giroide revelou dados importantes sobre o comportamento de contração e porosidade relativa. Estes fatores são cruciais para compreender a qualidade e as propriedades finais das peças produzidas. Além disso, as medições de densidade e porosidade mostraram um impacto relevante dos parâmetros de preenchimento e da presença de paredes nas características mecânicas e estruturais das peças.

#### Anisotropia devido ao fenômeno de contração

Tal como mostram as **tabelas 4.1. e 4.2.**, e conforme previsto, todas as estruturas exibiram uma contração maior na direção Z (19-20%) em comparação com as direções X e Y (16-18%). Esta anisotropia geométrica é característica do processo de impressão 3D metálica e tem implicações importantes para o design e fabrico de peças. A contração anisotrópica está intimamente ligada ao padrão de deposição de material camada por camada e às operações de pós-processamento.

**Tabela 4.1** - Contração por eixo x,y e z das estruturas com camada externa, triangular, *honeycomb* e giroide com *preenchimento* de 35%,50% e 65%.

Contração das Estruturas por Eixo											
eixo x	65% infill	50% infill	35% infill	eixo y	65% infill	50% infill	35% infill	eixo z	65% infill	50% infill	35% infill
triangular	17,3%	17,1%	16,5%	triangular	17,5%	17,4%	17,2%	triangular	19,8%	20,0%	20,2%
honeycomb	16,9%	17,1%	16,5%	honeycomb	17,1%	16,9%	17,8%	honeycomb	19,6%	-	19,5%
giroide	16,7%	17,4%	17,7%	giroide	17,5%	17,4%	17,1%	giroide	20,7%	19,8%	19,4%

#### Influência da Densidade

Observou-se que as estruturas com densidade de preenchimento de 50% apresentaram uma contração ligeiramente menor do que as restantes. Isto sugere que a densidade da estrutura influencia diretamente o comportamento de contração durante o processo de sinterização, afetando tanto as propriedades finais como a integridade dimensional da peça.

## Comparação entre Estruturas

1. A estrutura triangular demonstrou menor contração nas direções X e Y, sendo, portanto, mais estável em termos de deformação dimensional durante a sinterização.
2. A estrutura *honeycomb* apresentou uma contração mais consistente entre as direções X e Y, sugerindo uma deformação uniforme.
3. A estrutura giroide exibiu maior variabilidade na contração, indicando um comportamento mais complexo e possivelmente mais difícil de prever durante o processo de sinterização.

## Densidade e Porosidade

Na **tabela 4.2.** apresenta-se as medições da densidade arquimediana que revelaram valores entre 7,67 e 7,93 g/cm<sup>3</sup> para as estruturas com e sem parede, indicando uma boa densificação após a sinterização. A porosidade relativa foi calculada utilizando a densidade teórica do aço inoxidável 316L (8,00 g/cm<sup>3</sup>), resultando em uma faixa de 0,90% a 4,06% para as estruturas sem *parede*. Quando consideramos as estruturas com camada externa, a porosidade relativa foi ligeiramente menor e mais consistente, variando entre 1,75% e 3,41%. Isto sugere que a camada externa contribui para uma densificação mais uniforme, menor porosidade e aumento da resistência superficial da peça.

**Tabela 4.2** - Densidade e porosidade das estruturas triangular, *honeycomb* e giroide com preenchimento de 35%, 50% e 65%.

Estruturas com camada externa			Estruturas sem camada externa	
	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade
triangular 35% infill	7,727	3,41%	7,751	3,11%
triangular 50% infill	7,860	1,75%	7,675	4,06%
triangular 65% infill	7,844	1,95%	7,815	2,23%
honeycomb 35% infill	7,795	2,56%	7,780	2,75%
honeycomb 50% infill	7,806	2,43%	7,814	2,33%
honeycomb 65% infill	7,848	1,90%	7,884	1,45%
giroide 35% infill	7,804	1,95%	7,885	0,90%
giroide 50% infill	7,829	2,14%	7,928	0,90%
giroide 65% infill	7,817	2,29%	7,907	1,16%

## Relação entre Contração e Porosidade das Estruturas com camada e sem camada

A análise das tabelas de densidades, porosidades e contração das estruturas com camada revela uma relação clara entre contração e porosidade. Observa-se que, em geral, estruturas com maior contração tendem a apresentar menor porosidade. Isso sugere que a contração

durante o processo de fabrico pode estar contribuindo para uma compactação mais eficiente do material, resultando em menos espaços vazios internos.

Por exemplo, a estrutura giroide com 65% de preenchimento apresenta uma contração de 18,27% e uma porosidade de 2,29%. Em comparação, a mesma estrutura com 35% de preenchimento tem uma contração menor de 18,06% e uma porosidade maior de 1,95%. Esse padrão é consistente em outras geometrias também, como no *design* triangular e *honeycomb*.

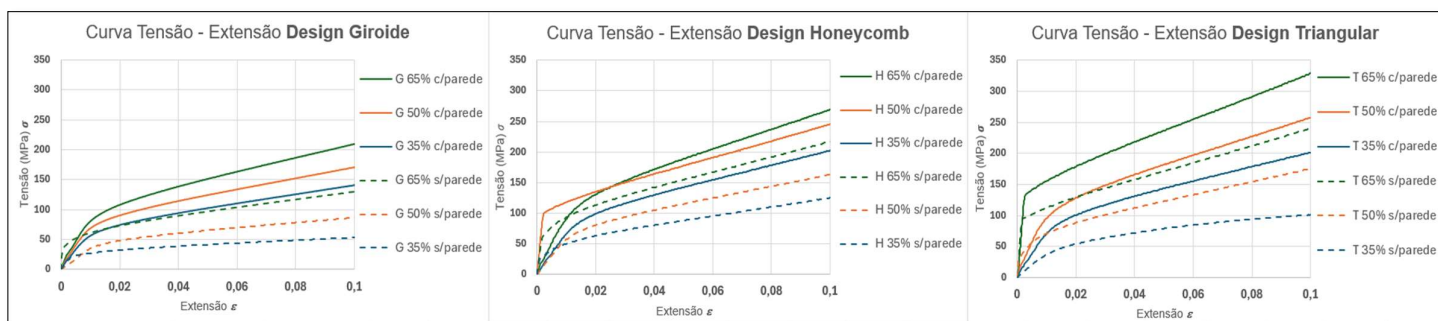
Essas observações indicam que o controlo da contração pode ser utilizado para ajustar a porosidade das estruturas, o que é crucial para otimizar as propriedades mecânicas e funcionais em aplicações ortopédicas. A redução da porosidade através do aumento da contração pode melhorar a resistência estrutural e a durabilidade dos implantes.

### **Efeito da Geometria de Preenchimento e Parede nas Propriedades Estruturais e Mecânicas**

A análise comparativa das estruturas triangulares, *honeycomb* e giroide revela também que a geometria de preenchimento impactou a densidade e porosidade final. As estruturas giroide tendem a apresentar menores porosidades nas configurações com parede, sendo particularmente adequadas para aplicações que exigem uma combinação de resistência e leveza. Em contrapartida, estruturas triangulares, especialmente com menor preenchimento, apresentam porosidades mais elevadas, sendo mais adequadas para componentes leves onde a rigidez é menos crítica.

## **4.2. Caracterização Mecânica**

Os resultados dos ensaios de compressão uniaxial das estruturas, descritos na **secção 3.6.2**, permitiram representar os gráficos tensão-extensão nominal das estruturas por *design* (**Figuras 4.1.**) e por densidade de preenchimento (**Figuras 4.2.**).



**Figura 4.1** - Curvas Tensão – Extensão nominais por design das estruturas Giroide com e sem parede (G); Honeycomb com e sem parede (H); Triangular com e sem parede (T).

Os gráficos de tensão-extensão apresentados para as estruturas geométricas Giroide (G), Honeycomb (H) e Triangular (T), cada uma com diferentes densidades (65%, 50% e 35%) e em configurações com e sem parede externa, revelam variações significativas na resistência mecânica das mesmas, na tensão limite de elasticidade convencional a 0,2%. A análise destas curvas permitiu avaliar o desempenho de cada estrutura em termos de rigidez, resistência mecânica e capacidade de deformação, proporcionando uma base para identificar as aplicações específicas de cada *design* em contextos que exigem diferentes níveis de rigidez e suporte de carga.

Como se observa nos gráficos, tal como expectável, as peças exibem resistências mecânicas crescentes à medida que a densidade das estruturas aumenta de 35% para 50% e depois para 65%. Isto ocorre tanto nas peças sem parede externa, como nas peças com parede externa. Como seria de esperar também, as peças com parede externa exibem maiores resistências mecânicas do que as peças sem parede (para a mesma % de infill), dado que as paredes externas são densas e provocam um aumento da área real da peça.

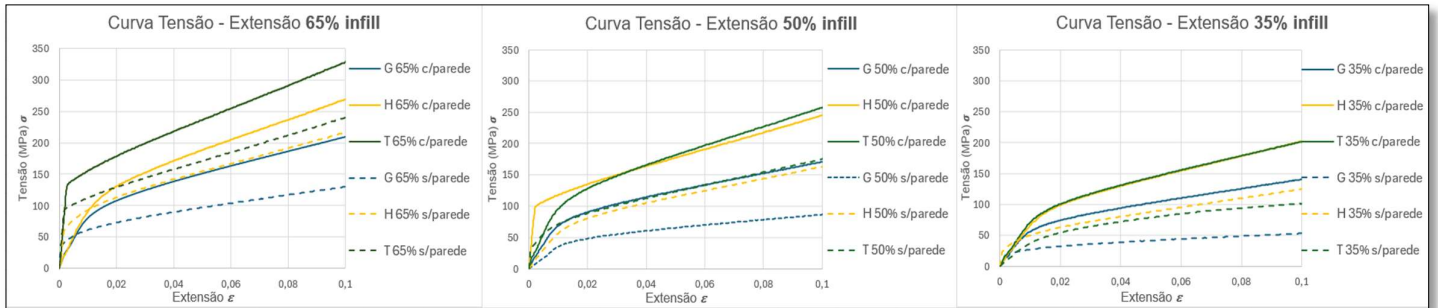
Quanto ao módulo de elasticidade a variação com a % de infill não ocorre exatamente como seria expectável, exceto para a geometria triangular que apresenta módulos de elasticidade crescentes à medida que a % de infill aumenta também. Este aumento ocorre tanto para as peças com parede externa como para as sem parede externa, sendo que as peças com parede externa apresentam rigidez superior, o que também está de acordo com o expectável.

É de ressaltar que o trabalho feito foi exploratório, produzindo-se apenas uma peça por infill, pelo que não temos conclusões estatisticamente relevantes, mas sim descoberta de tendências. Os resultados obtidos são uma boa indicação das propriedades mecânicas das estruturas produzidas, mas importa referir que, estes resultados foram obtidos com somente uma estrutura de cada tipo preenchimento/densidade, pelo que é necessário alargar este

estudo a um maior número de amostras para obter um tratamento estatístico rigoroso e identificar os valores experimentais discrepantes.

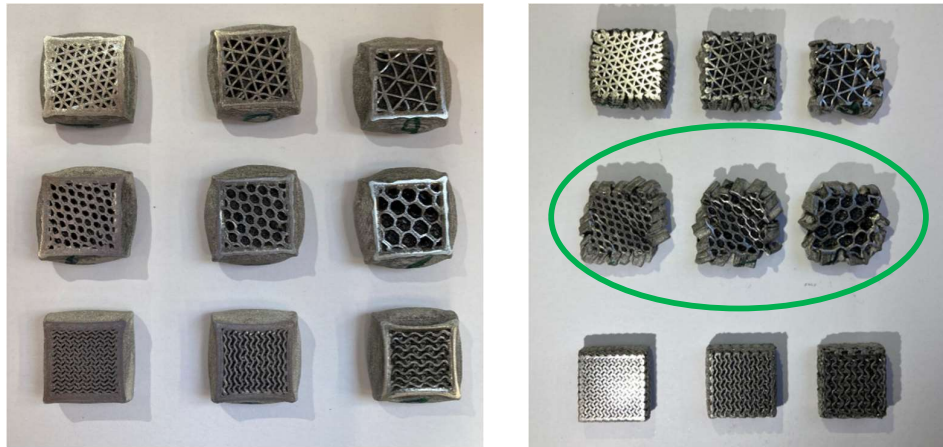
No *design* Giroíde, a estrutura com densidade de 65% e parede externa mostra uma resistência máxima de aproximadamente 200 MPa para valores de extensão de 0,1, a mais elevada entre as configurações deste *design*. A presença da parede externa mostrou-se fundamental, dado que para os mesmos valores de extensão, na configuração sem parede a resistência cai drasticamente para cerca de 140 MPa, para os mesmos valores de extensão. As amostras com densidades de 50% e 35%, com parede externa, apresentam resistências intermediárias (cerca de 175 MPa e 145 MPa, respetivamente), enquanto as configurações sem parede são substancialmente menos resistentes (cerca de 95 e 50 MPa respetivamente). Este padrão demonstra que as estruturas Giroíde com parede externa e maior densidade são as mais adequadas para suportar cargas idênticas à do osso cortical. As estruturas Honeycomb, por outro lado, apresentam uma resistência superior ao *design* Giroíde, especialmente nas densidades mais altas. A configuração com 65% de densidade e parede externa atinge valores perto de 300 MPa para 0,1 de extensão, revelando uma elevada resistência à deformação. Para a estrutura sem parede, a resistência cai para valores de aproximadamente 220 MPa, o que reforça a importância da parede externa. As amostras de 50% e 35%, com e sem parede, seguem um padrão semelhante, com a presença da parede aumentando consideravelmente a resistência. Assim, o *design* Honeycomb parece ser adequado para aplicações que exigem um equilíbrio entre resistência mecânica e capacidade de carga.

A estrutura Triangular apresenta os valores mais altos de resistência entre todos os *designs* testados, especialmente na configuração de 65% com parede externa, que atinge aproximadamente 350 MPa para valores de extensão de 0,1. Esta configuração oferece a maior resistência mecânica de todas as amostras, evidenciando a sua adequação para suportar cargas elevadas. Sem a parede externa, a resistência para 0,1 de extensão é reduzida para cerca de 250 MPa, o que ainda é relativamente elevado em comparação com os outros designs, com e sem parede. Para densidades de 50% e 35%, a presença da parede externa continua a ser um fator determinante para aumentar a resistência, com valores próximos a 250 MPa e 200 MPa, respectivamente.

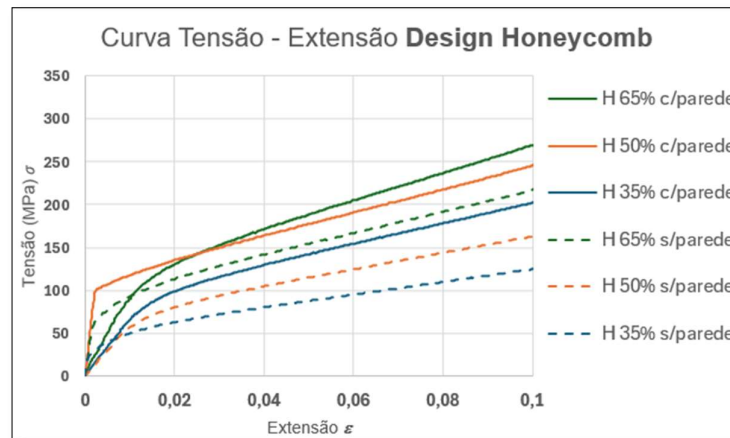


**Figura 4.2** - Curvas Tensão – Extensão nominal por infill (preenchimento) das estruturas Giroide com e sem parede (G); Honeycomb com e sem parede (H); Triangular com e sem parede (T).

No gráfico que apresenta as curvas de tensão-extensão para 65% de preenchimento, cada estrutura exibe características distintas, na tensão limite de elasticidade convencional a 0,2%. A estrutura Giroide (G), com parede, apresenta tensões mais elevadas do que na estrutura sem parede, o que reforça as conclusões supramencionadas sobre o suporte adicional da parede para aumentar a resistência mecânica das peças. A estrutura Honeycomb (H) também exibe boa resistência mecânica, mas ligeiramente inferior à Triangular com parede. É de referir que, o comportamento plástico da estrutura Giroide com 65% de preenchimento e parede é idêntico ao comportamento plástico da estrutura Honeycomb com 65% de preenchimento sem parede. Esta similaridade não reforça a premissa de que o *design* honeycomb tem melhores propriedades mecânicas dado que durante os ensaios de compressão observou-se fratura prematura destas estruturas (**Figura 4.3**) devido ao fato das linhas de material, que foram depositadas, apresentarem um afastamento que não permitiu que ocorresse difusão atômica, característica da sinterização, este facto deu origem a colapso prematuro da estrutura, embora para níveis de deformação bastante superiores aos do limite do domínio elástico (**Figura 4.4**).



**Figura 4.3** - Estruturas com parede e sem parede no final dos testes de compressão, com 50% de redução em altura; no círculo a verde identificam-se amostras com fratura.



**Figura 4.4** – Curvas Tensão-Extensão nominais para as peças com design Honeycomb.

No gráfico referente ao preenchimento de 50%, as estruturas mantêm diferenças de desempenho mecânico, mas com tensões máximas ligeiramente inferiores às de preenchimento de 65% devido à menor densidade de material. A estrutura Giroide com parede continua a suportar tensões significativas, mas a ausência da parede resulta numa redução considerável na resistência mecânica. A estrutura Honeycomb deste preenchimento mostra uma leve perda de resistência em comparação à estrutura com preenchimento de 65%, mas ainda mantém uma curva de tensão elevada quando tem parede externa. Além disso, o comportamento plástico da estrutura Giroide com 50% de preenchimento com parede externa é semelhante ao da estrutura Triangular com 50% de preenchimento sem parede, no entanto, enquanto nas estruturas giroide houve densificação nos testes de compressão, as estruturas

triangulares sofreram colapso, com a geometria a apresentar alguma falta de integridade comparativamente às estruturas giroídes (**Figura 4.3**). Assim sendo, esta semelhança não representa nenhuma característica positiva no que toca ao *design* triangular.

No gráfico referente ao preenchimento de 35%, observa-se uma queda acentuada na capacidade de suporte de tensão em todas as estruturas, especialmente nas versões sem parede. A estrutura Giroide com parede mantém alguma resistência, mas a redução de preenchimento limita a sua capacidade máxima de tensão, particularmente na versão sem parede. A estrutura Honeycomb, com 35% de preenchimento, já não apresenta a mesma rigidez observada em níveis superiores, e a ausência da parede faz com que esta estrutura tenha uma menor resistência mecânica. A estrutura Triangular continua a ser a mais resistente, com valores superiores em comparação com as outras no mesmo nível de preenchimento. Não obstante, o comportamento plástico da estrutura Triangular com 35% de preenchimento com parede é semelhante ao da estrutura Honeycomb com 35% de preenchimento com parede, o que pode ser explicado pela similaridade nas características de carga e na estrutura celular.

Com base nos dados experimentais da **figura 4.1** e **figura 4.2**, foi possível determinar os valores de tensão limite de elasticidade convencional a 0,2% ( $\sigma_{0,2}$ ) e o módulo de elasticidade (E) das estruturas com e sem parede (**Tabela 4.3**).

**Tabela 4.3** - Tensão de limite de elasticidade convencional a 0,2% e módulo de elasticidade das Estruturas com e sem parede.

Provetes com parede			Provetes sem parede		
Tipo de Design e Infill	Tensão limite de elasticidade convencional a 0,2% (MPa)	Módulo de Young (Gpa)	Tipo de Design e Infill	Tensão limite de elasticidade convencional a 0,2% (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Giroide 65% infill	94,73	7,77	Giroide 65% infill	48,86	25,02
Giroide 50% infill	77,31	6,98	Giroide 50% infill	41,71	3,55
Giroide 35% infill	64,73	5,57	Giroide 35% infill	25,81	4,13
Honeycomb 65% infill	116,10	8,66	Honeycomb 65% infill	73,37	36,88
Honeycomb 50% infill	105,20	48,63	Honeycomb 50% infill	72,05	5,30
Honeycomb 35% infill	89,34	6,31	Honeycomb 35% infill	36,92	18,08
Triangular 65% infill	142,84	59,99	Triangular 65% infill	98,62	57,64
Triangular 50% infill	108,11	9,75	Triangular 50% infill	44,38	54,91
Triangular 35% infill	89,84	6,62	Triangular 35% infill	47,89	3,59

Conclui-se que as estruturas testadas foram superiores à tensão limite de elasticidade máxima típica do osso trabecular (as quais se situam entre 2 e 20 MPa), destacando-se como potenciais substitutos para esse tipo de tecido ósseo. Mesmo na configuração de menor resistência, o Giroide 35% sem parede atingiu uma tensão de cedência de 25,81 MPa, mostrando-se uma opção viável para substituição do osso trabecular. O módulo de

elasticidade variou entre as estruturas testadas, com algumas configurações a aproximarem-se mais dos valores do osso trabecular (os quais se situam entre 0,01 GPa e 3 GPa), como o Giroide 50% sem parede (3,55 GPa) e o Triangular 35% sem parede (3,59 GPa), valores superiores aos do osso trabecular, mas ainda assim compatíveis com as suas propriedades mecânicas.

Observou-se que a presença da parede externa nas estruturas aumenta a sua resistência mecânica, especialmente em preenchimentos de baixa densidade, onde a parede é essencial para a estabilidade da estrutura. É importante referir que nas estruturas com design Honeycomb sem parede exterior observou-se uma fratura prematura, durante os ensaios, devido ao fato das linhas de filamento depositas apresentarem um afastamento que não permitiu que ocorresse difusão atômica característica da sinterização dando origem ao colapso prematuro das estruturas, para níveis de deformação muito elevados, conforme se pode observar na **Figura 4.3**. Comparativamente, o design Giroide foi o que apresentou maior integridade da estrutura para níveis elevados de deformação, em que a densificação com a deformação ocorreu sem qualquer tipo de fratura ou separação das linhas depositadas na impressão. Algumas estruturas com parede aproximaram-se mais das propriedades do osso cortical, sendo adequadas para áreas de transição entre osso trabecular e cortical. A estrutura Giroide com 65% de preenchimento e parede externa, com tensão de cedência de 94,73 MPa, é um exemplo disso, podendo ser aplicada em regiões onde é necessária maior resistência mecânica. Em termos de módulo de Young, configurações com elevado preenchimento e parede externa são igualmente promissoras para aplicações que exigem resistência, mantendo o módulo baixo para evitar o fenómeno de *stress shielding*.

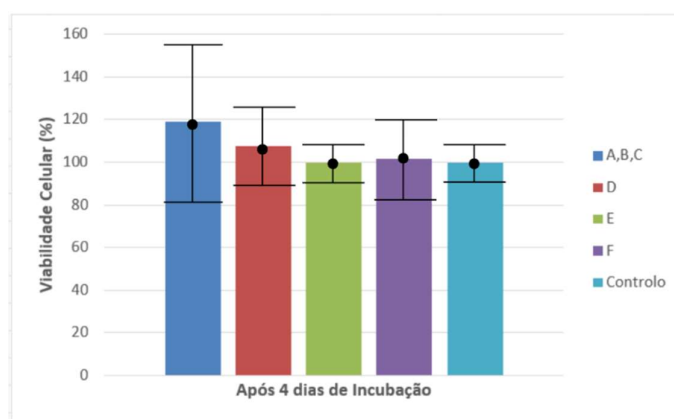
Entre os três designs analisados, a estrutura Triangular apresentou os maiores valores de tensão de limite de elasticidade (exceto no caso de comparação do preenchimento de 50% sem parede Triangular-Honeycomb), seguida pela Honeycomb e, por último, pelo Giroide. A presença de parede externa aumenta significativamente a resistência em todos os designs e densidades, sendo que a Triangular com parede e 65% de preenchimento é a mais adequada para situações que exigem alta resistência mecânica. Em contrapartida, o design Giroide, especialmente em percentagens de preenchimento mais baixas, como o 35% sem parede, oferece características de leveza e flexibilidade, adequadas para situações que exigem menor resistência mecânica, aproximando-se mais das propriedades do osso trabecular.

Assim, verifica-se que percentagens mais elevadas de preenchimento resultam em maior tensão de limite de elasticidade e módulo de elasticidade, o que permite adaptar estas estruturas tanto ao osso trabecular como ao osso cortical, dependendo do design (geometria, tipo de preenchimento e respetiva densidade).

## 4.3. Biocompatibilidade - Testes de Citotoxicidade

### 4.3.1. Análise de Citotoxicidade: Ensaio MTT

O ensaio de citotoxicidade MTT foi realizado numa placa de 96 poços - as peças foram categorizadas tal como mencionado no **capítulo 3.6.3** (Avaliação da citotoxicidade das peças produzidas) - com os resíduos das amostras de aço inoxidável 316L, com o objetivo de avaliar a viabilidade celular. A **Figura 4.5.** mostra os resultados da absorbância dos quintuplicados das amostras a 570 nm e a 630 nm. Dado que o número de réplicas deste ensaio é reduzido (n=5 ou 15) foi utilizada a mediana e distância interquartil em substituto da média e desvio padrão. A **tabela 4.4.** apresenta a mediana da viabilidade celular (em percentagem), a distância interquartil (como uma medida de dispersão dos dados) e o valor de p (p-value) das amostras em relação ao controlo, com base no teste Mann-Whitney. Os resultados do ensaio MTT indicam uma variabilidade nas taxas de viabilidade celular entre as diferentes amostras testadas, como apresentado na **Figura 4.6.**



**Figura 4.5** - Resultados da absorbância dos quintuplicados das amostras a 570 nm e a 630 nm.

	Mediana	Distância Interquartil	p-value
<b>A - Com apenas camada externa</b>	119	25	0,1842
<b>B - Com apenas camada externa</b>			
<b>C - Com apenas camada externa</b>			
<b>D - Honeycomb com preenchimento de 50% sem camada</b>	107	13	0,1443
<b>E - Giroide com preenchimento de 50% sem camada</b>	100	7	1
<b>F - Triangular com preenchimento de 50% sem camada</b>	101	13	0,8337

**Figura 4.6** - Percentagem da viabilidade celular em relação à mediana do controlo obtido na cultura celular exposta ao meio incubado com as peças.

**Tabela 4.4** - Mediana, distância Interquartil e p-value relativo à viabilidade celular em relação ao controlo.

	1	2	3	4	5	Mediana	Distância Interquartil
<b>A - Com apenas camada externa</b>	164	121	117	121	123	119	25
<b>B - Com apenas camada externa</b>	125	107	108	140	122		
<b>C - Com apenas camada externa</b>	115	94	125	118	96		
<b>D - Honeycomb com preenchimento de 50% sem camada</b>	116	113	97	107	106	107	13
<b>E - Giroide com preenchimento de 50% sem camada</b>	101	97	100	97	107	100	7
<b>F - Triangular com preenchimento de 50% sem camada</b>	101	103	93	96	111	101	13
<b>Controlo - Sem amostra</b>	101	100	107	99	96	100	6

As amostras A, B e C, com mediana de 119% de viabilidade celular em relação ao controlo, apresentaram as maiores taxas de viabilidade celular, acima de 100%, sugerindo que estas amostras não só preservaram a viabilidade celular, mas possivelmente estimularam a proliferação celular. No entanto, este aumento, não teve significado estatístico.

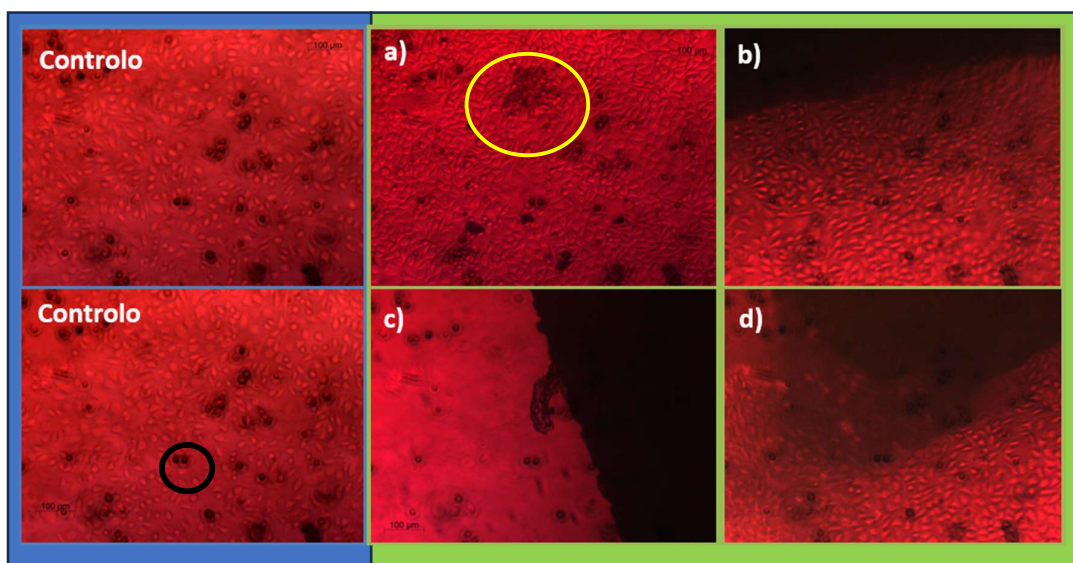
As amostras D a F também apresentaram viabilidades celulares semelhantes ao controlo, não exposto às peças ( $p > 0.1$ ).

A dispersão dos dados, representada pela distância interquartil, também variou significativamente entre as amostras, com as amostras A, B e C a apresentarem valores em torno de 25%, enquanto as amostras D, E e F tiveram uma dispersão menor, variando entre 7% e 13%.

#### 4.3.2. Análise Microscópica: Validação da Viabilidade Celular

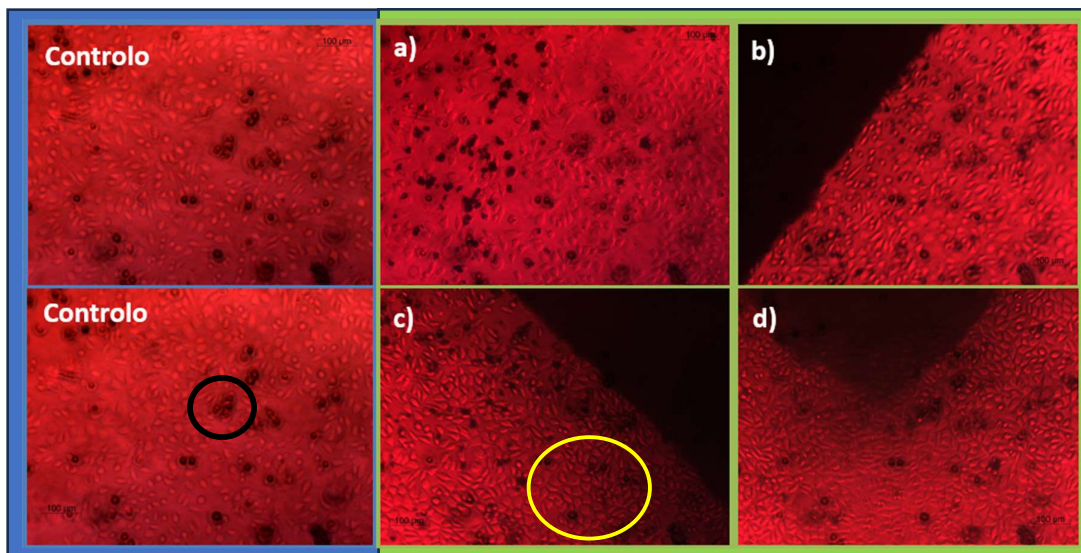
Após a análise do ensaio MTT com a placa de 96 poços, procedeu-se à realização de um segundo ensaio com uma placa de 12 poços – as peças foram categorizadas como supramencionado no **capítulo 3.6.3**, contendo 6 peças de aço inoxidável 316L no mesmo meio utilizado anteriormente, acompanhado de um grupo de controlo. O objetivo deste ensaio foi observar, através de um microscópio de fase invertida com uma objetiva de 10 vezes de ampliação, a morfologia celular, a distribuição de células e a presença de resíduos, com o intuito de validar os resultados de viabilidade celular obtidos no ensaio MTT. É importante referir que os objetos circulares escurecidos presentes nas imagens obtidas são artefactos do microscópio utilizado e não refletem elementos reais do ensaio.

Nas amostras A (**Figura 4.7.**), a análise microscópica revelou um aumento na densidade celular, com a formação de aglomerados de células, especialmente visíveis nos vértices das peças. A acumulação celular foi significativa nessas regiões, sem indícios de libertação relevante de resíduos das peças para o meio envolvente. Estas observações suportam os resultados obtidos no ensaio MTT, onde a viabilidade celular foi mais elevada em relação ao controlo.



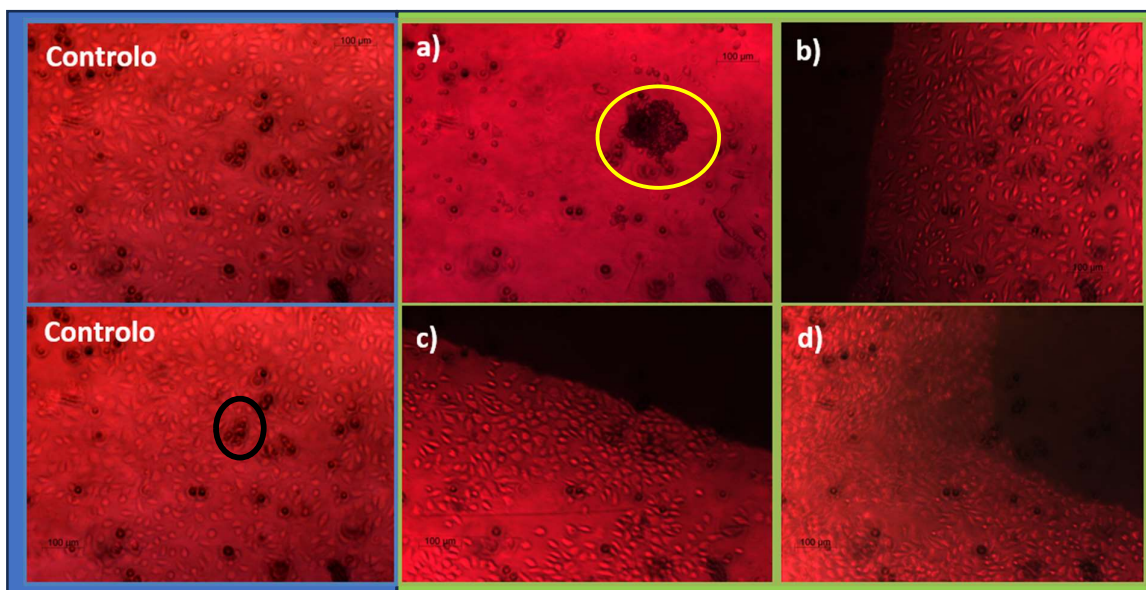
**Figura 4.7** – Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; verde – amostra A: a) meio, b) e c) paredes da peça, d) vértice da peça.

As amostras B (**Figura 4.8**) apresentaram resultados semelhantes às amostras A, com aumento na densidade celular e presença de aglomerados celulares. Contudo, foi observada uma leve libertação de resíduos para o meio envolvente, o que pode justificar ligeiras variações nos resultados de viabilidade celular.



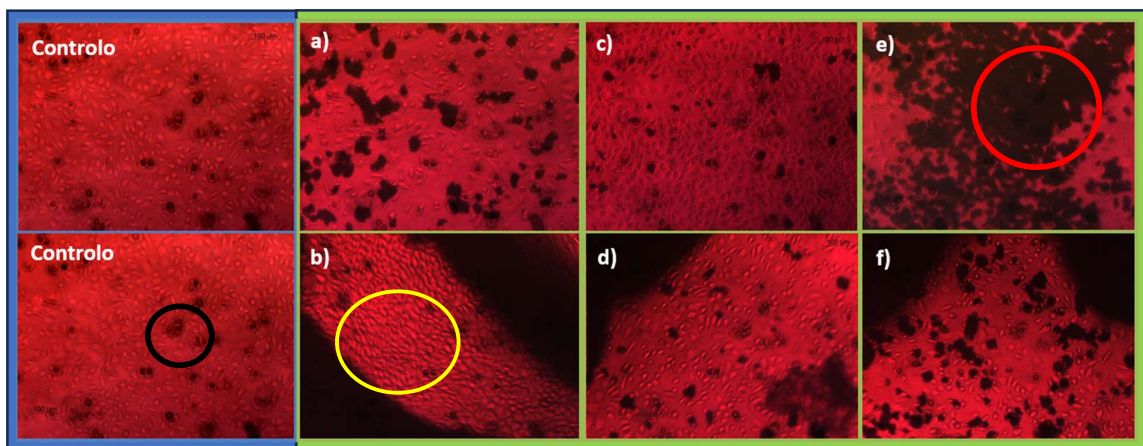
**Figura 4.8** - Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; verde – amostra B: a) meio, b) e c) paredes da peça, d) vértice da peça.

Nas amostras C (**Figura 4.9**), os resultados microscópicos foram também semelhantes às amostras A e B, com a presença de aglomerados de células, além de uma elevada densidade celular nos vértices. Não foi observada libertação significativa de resíduos para o meio. Esta consistência nas observações reafirma os resultados do ensaio MTT, sugerindo que estas amostras têm um comportamento biocompatível similar ao das amostras A e B.



**Figura 4.9** - Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; verde – amostra C: a) meio, b) e c) paredes da peça, d) vértice da peça.

Nas amostras D, E e F (**Figura 4.10**), a análise microscópica indicou uma significativa libertação de resíduos para o meio envolvente. Não obstante, a viabilidade celular foi semelhante à do controlo. A amostra F destacou-se pela maior libertação de resíduos, mas sem impacto na viabilidade celular em relação ao controlo. A libertação excessiva de resíduos nestas amostras pode ser atribuída ao método de fabrico e lavagem incompleta das mesmas, sugerindo que ajustes no processo de produção podem melhorar as propriedades biológicas destas peças.



**Figura 4.10** - Observação ao microscópio ótico de culturas celulares; azul - grupo de controlo; amarelo – aglomerado de células; preto – artefactos; vermelho – resíduos libertados pela peça; verde – amostra D: a) meio, b) zona interna da peça; amostra E: c) meio, d) parede da peça; amostra F: e) meio, f) zona interna da peça.

As observações microscópicas estão de acordo com o ensaio de viabilidade celular, sendo que todas as amostras apresentaram uma viabilidade celular estatisticamente semelhante ao controlo, sendo que as amostras A a C apresentaram uma mediana de cerca de 20% superior ao controlo, apesar de não ser estatisticamente diferente. Estas observações indicam a biocompatibilidade das superfícies de aço inoxidável 316L testadas. As amostras D, E e F mostraram que a libertação de resíduos teve impacto na proliferação celular, quando comparados às amostras A, B e C, o que foi corroborado pelos resultados de viabilidade mais baixos no ensaio MTT, apesar de não ser estatisticamente diferentes. Estes resultados sugerem a necessidade de melhorar os processos de fabrico para reduzir a libertação de resíduos, especialmente em amostras com *design* poroso.

## 5. Conclusões

### 5.1. Resumo dos principais resultados

A análise detalhada dos resultados indica que o processo de manufatura aditiva de metais por extrusão de filamento, permitiu obter estruturas de aço inoxidável 316L com diferentes designs de preenchimento com densidades muito próximas do aço inoxidável denso.

As propriedades mecânicas das estruturas estudadas encontram-se dentro dos valores descritos na literatura para aplicações ortopédicas. As propriedades mecânicas ideais para engenharia de tecidos, segundo a revisão da literatura, indicam a necessidade de uma resistência mecânica entre 5 e 30 MPa, um módulo de elasticidade entre 4,6 e 200 MPa e um alongamento no ponto de rotura entre 35% e 115%. Estas características são fundamentais para assegurar que o implante proporciona o suporte mecânico necessário ao mesmo tempo que permite alguma flexibilidade, evitando complicações como o *stress shielding*, e promovendo a osseointegração.

Os resultados mostram que o design de preenchimento afeta significativamente as propriedades mecânicas. Estruturas com percentagens de preenchimento elevadas e presença de paredes apresentam valores de resistência mecânica e módulo de elasticidade mais próximos dos do osso cortical, o que as torna adequadas para zonas de transição onde se requer maior resistência e suporte. No entanto, estruturas com densidade de preenchimento menor e sem paredes demonstraram uma maior proximidade às propriedades do osso trabecular, sendo mais indicadas para áreas de menor exigência mecânica, onde o comportamento elástico do implante é mais relevante para evitar o efeito de *stress shielding*.

Os ensaios de citotoxicidade, conduzidos com o protocolo MTT e análises microscópicas, revelaram diferenças importantes na resposta biológica em função do design e da presença de resíduos. As amostras de aço inoxidável 316L apresentaram, de um modo geral, viabilidade celular adequada, sem sinais de toxicidade significativa, o que é promissor para aplicações clínicas. No entanto, nas estruturas porosas com 50% de preenchimento foi observada alguma libertação de resíduos, que em alguns casos resultou na ausência de promoção de proliferação celular. Este comportamento foi mais evidente nas amostras F (design triangular com 50% de preenchimentos sem parede), o que se atribui ao método de fabrico, que poderá estar associado a uma maior libertação de partículas.

Apesar disso, os designs que melhor equilibram propriedades mecânicas e biocompatibilidade incluem as estruturas de preenchimento baixo e sem paredes, como o Giroide 35% sem parede e o Honeycomb 35% sem parede. Estas estruturas apresentaram tensões de cedência

e módulos de elasticidade próximos do limite inferior dos requisitos para o osso cortical e mantiveram boa viabilidade celular, com menor formação de resíduos.

Com base nos parâmetros definidos pela literatura para a regeneração óssea e nas conclusões dos testes realizados, as seguintes estruturas foram identificadas como as mais adequadas para aplicações ortopédicas:

**1. Giroide 35% sem parede:** Com uma tensão de cedência de 25,81 MPa e um módulo de Young de 4,13 GPa, esta estrutura apresenta propriedades mecânicas próximas das do osso trabecular. A sua viabilidade celular é satisfatória, com menor formação de resíduos, o que sugere que este design poderá ser ideal para substituir o osso trabecular em zonas onde seja necessária menor rigidez estrutural, facilitando a integração e minimizando o risco de *stress shielding*.

**2. Honeycomb 35% sem parede:** Com uma tensão de cedência de 36,92 MPa e um módulo de Young de 18,08 GPa, esta estrutura oferece uma resistência mecânica dentro dos parâmetros do osso trabecular e uma rigidez dentro dos parâmetros do osso cortical, o que poderá ser vantajoso para áreas que requerem maior suporte mecânico. Este design não apresentou sinais de citotoxicidade, sugerindo uma boa integração com o tecido ósseo.

**3. Triangular 35% sem parede:** Este design mostrou valores de tensão de cedência e módulo de elasticidade compatíveis com os do osso trabecular, sendo uma opção interessante para áreas de transição onde é necessária uma maior resistência mecânica. A estrutura mostrou uma resposta biológica adequada, embora com uma pequena formação de resíduos, o que poderá exigir um controlo adicional no método de fabrico.

Concluindo, este estudo permitiu identificar o potencial do aço inoxidável 316L impresso por Metal FFF como uma alternativa promissora para dispositivos ortopédicos, especialmente aqueles voltados para a regeneração óssea. O controlo cuidadoso dos parâmetros de fabrico, associado a um design geométrico bio mimético e funcional, pode resultar em implantes que combinam resistência estrutural e capacidade de promover a regeneração ativa do tecido ósseo. Futuros estudos devem expandir o conhecimento sobre os efeitos de porosidade, anisotropia e biocompatibilidade para garantir que estas estruturas atendam aos requisitos de segurança e eficácia a longo prazo.

## 5.2. Recomendações para futuras pesquisas

Com base nos resultados obtidos e nas análises das estruturas em aço inoxidável 316L para aplicações ortopédicas, o presente estudo demonstra um potencial promissor para o desenvolvimento de implantes adaptados tanto ao ambiente trabecular quanto ao cortical. Através da seleção cuidadosa de designs geométricos e da percentagem de preenchimento, é possível criar estruturas com propriedades mecânicas ajustáveis, que atendem aos requisitos específicos de cada tipo de tecido ósseo.

Observou-se que as propriedades mecânicas, incluindo o módulo de elasticidade e a tensão de cedência, podem ser controladas com precisão por meio de ajustes no design e nos parâmetros de preenchimento. Isto sugere que diferentes combinações de estruturas podem ser configuradas para se adequarem tanto ao osso trabecular, que exige uma resistência moderada e uma maior flexibilidade, quanto ao osso cortical, que necessita de uma resistência e rigidez superiores. Este nível de controlo sobre as propriedades das estruturas é fundamental para garantir uma boa adaptação dos implantes ao ambiente ósseo específico, promovendo uma integração estrutural eficiente.

A geometria do preenchimento revelou ser um fator crítico, influenciando diretamente a resistência mecânica e a rigidez das estruturas. Trabalhos futuros devem alargar o estudo aqui iniciado a um maior número de amostras por tipologia de estrutura, para determinação das suas propriedades mecânicas associada a uma análise estatística, e explorar outras geometrias de preenchimento que maximizem o equilíbrio entre resistência, rigidez e leveza, especialmente em geometrias que aumentem a capacidade de distribuição de carga e reduzam o peso dos implantes. Esta abordagem permitirá desenvolver dispositivos com desempenho estrutural aprimorado e uma menor interferência com o tecido circundante. Quanto à biocompatibilidade das estruturas em aço inoxidável 316L, os ensaios iniciais indicam uma viabilidade biológica aceitável, demonstrando potencial para uma integração funcional com os tecidos ósseos. Porém, os resíduos identificados em alguns dos testes reforçam a necessidade de um controlo rigoroso durante o processo de fabrico, especialmente para reduzir a libertação de partículas que possam comprometer a resposta celular e afetar negativamente a osseointegração. Estudos futuros deverão investigar ainda mais os efeitos da porosidade, do tamanho dos poros e da interconectividade, já que estes fatores são fundamentais para promover o crescimento ósseo.

Ensaio *in vitro* e *in vivo* são imprescindíveis para avaliar a resposta das estruturas em condições fisiológicas reais, fornecendo dados mais precisos sobre a sua interação com o tecido ósseo a longo prazo. Esta linha de pesquisa permitirá confirmar a capacidade regenerativa dos implantes e identificar parâmetros que possam ser otimizados para

personalizar dispositivos ortopédicos às necessidades clínicas específicas de cada paciente e área de aplicação.

# Referências Bibliográficas

- [1] Meng, M. et al. (2023) '3D printing metal implants in orthopedic surgery: Methods, applications and future prospects', *Journal of Orthopaedic Translation*, 42, pp. 94–112. doi:10.1016/j.jot.2023.08.004.
- [2] Shahmir, H., Al-Asadi, N.K. and Bani-Asad, Z.J. (2024) 'Comparison of microstructure, mechanical properties and biocompatibility of CoCrFeNiMn high-entropy alloy with 316l Stainless Steel', *Intermetallics*, 167, p. 108215. doi:10.1016/j.intermet.2024.108215.
- [3] Li, Z., Wang, Q. and Liu, G. (2022) 'A review of 3D printed bone implants', *Micromachines*, 13(4), p. 528. doi:10.3390/mi13040528.
- [4] Industrial Additive Manufacturing Platform (2024) Markforged. Available at: [4] (Accessed: 01 July 2024).
- [5] Desktop Metal (2024) Desktop Metal. define the future. make it real., Desktop Metal. Available at: (Accessed: 01 July 2024).
- [6] A Comprehensive Guide to Metal 3D Printing: Opportunities and Limitations (2024) BASF, Raise 3D
- [7] *Bone Joint Res* 2021;10(12):807–819
- [8] Ahmad, M., Javaid, M. and Haleem, A. (2024) 'A study on fused deposition modeling (FDM) and laser-based additive manufacturing (LBAM) in the medical field', *Intelligent Pharmacy*, 2(3), pp. 381–391. doi:10.1016/j.ipha.2024.02.010.
- [9] Lakkala, P. et al. (2023a) 'Additive Manufacturing Technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and Medical Applications: A Review', *International Journal of Pharmaceutics*: X, 5, p. 100159. doi:10.1016/j.ijpx.2023.100159.
- [10] Dong, C., Petrovic, M. and Davies, I.J. (2024) 'Applications of 3D Printing in Medicine: A Review', *Annals of 3D Printed Medicine*, 14, p. 100149. Doi:10.1016/j.stlm.2024.100149.
- [11] Salmi, M. (2021) 'Additive manufacturing processes in medical applications', *Materials*, 14(1), p. 191. doi:10.3390/ma14010191.
- [12] Solomon, I.J., Sevel, P. and Gunasekaran, J. (2021) 'A review on the various processing parameters in FDM', *Materials Today: Proceedings*, 37, pp. 509–514. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.484.
- [13] Mishra, A., Srivastava, V. and Gupta, N.K. (2021) 'Additive manufacturing for fused deposition modeling of carbon fiber–polylactic acid composites: The effects of process parameters on tensile and flexural properties', *Functional Composites and Structures*, 3(4), p. 045007. doi:10.1088/2631-6331/ac3732.
- [14] Alexander, A.E. et al. (2021) 'A guideline for 3D printing terminology in biomedical research utilizing ISO/ASTM Standards', *3D Printing in Medicine*, 7(1). doi:10.1186/s41205-021-00098-5.
- [15] Velásquez-García, L.F. and Kornbluth, Y. (2021) 'Biomedical applications of metal 3D printing', *Annual Review of Biomedical Engineering*, 23(1), pp. 307–338. doi:10.1146/annurev-bioeng-082020-032402.
- [16] Fage, S.W. et al. (2016) 'Titanium: A review on exposure, release, Penetration, allergy, epidemiology, and clinical reactivity', *Contact Dermatitis*, 74(6), pp. 323–345. doi:10.1111/cod.12565.
- [17] Shirazi, S.F. et al. (2015) 'A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: Selective Laser Sintering and Inkjet 3D printing', *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3), p. 033502. doi:10.1088/1468-6996/16/3/033502.
- [18] Garcia-Cabezón, C. et al. (2023) 'Heat treatments of 17-4 ph SS processed by SLM to improve its strength and biocompatibility in biomedical applications', *Journal of Materials Research and Technology*, 26, pp. 3524–3543. doi:10.1016/j.jmrt.2023.08.104.

- [19] Yao, Y. et al. (2023) 'Mechanical properties and joining mechanisms of magnetic pulse welding joints of additively manufactured 316L and conventional AA5052 aluminum alloy', *Journal of Materials Research and Technology*, 26, pp. 6146–6161. doi:10.1016/j.jmrt.2023.09.008.
- [20] Stainless steel wire in medical applications (2024) sadevinox rvb 98. Available at: [18] (Accessed: 02 July 2024).
- [21] Hing-Cheong, W., Hin-Keung, W. and Kam-Yiu, W. (2011) 'Stainless Steel 2.0-mm locking compression plate osteosynthesis system for the fixation of comminuted hand fractures in Asian adults', *Journal of Orthopaedics, Trauma and Rehabilitation*, 15(2), pp. 57–61. doi:10.1016/j.jotr.2011.04.004.
- [22] Dr. Alberto Gotfryd (2022) Artrodese da Coluna: Principais Indicações e técnicas, Dr. Alberto Gotfryd. Available at: <https://www.drgotfryd.com.br/artrodese-da-coluna-principais-indicacoes-e-tecnicas/> (Accessed: 28 September 2024).
- [23] Nishant Godbole, Shajit Yadav, M. Ramachandran, Sateesh Belemkar (2016) 'A Review on Surface Treatment of Stainless Steel Orthopedic Implants', *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 36(1), January – February 2016; Article No. 33, Pages: 190-194
- [24] Disegi, J.A. and Eschbach, L. (2000) 'Stainless steel in Bone Surgery', *Injury*, 31. doi:10.1016/s0020-1383(00)80015-7.
- [25] Vergara Mercado, M.Li. et al. (2023) 'Evaluación de Posibles Daños en el adn de células de mucosa bucal mediante la prueba de micronúcleos en pacientes pediátricos Con Aparatología removable', *Universitas Odontologica*, 42. doi:10.11144/javeriana.uo42.epdd.
- [26] Kim, T.-I. et al. (2021) 'Improved biological responses of titanium coating using laser-aided direct metal fabrication on SUS316L stainless steel', *Materials*, 14(14), p. 3947. doi:10.3390/ma14143947.
- [27] Pathote, D. et al. (2023) 'Improving the electrochemical corrosion behavior of stainless steel (316L) through the deposition of tantalum-based thin films', *Materials Today: Proceedings [Preprint]*. doi:10.1016/j.matpr.2023.08.003.
- [28] Li, S. et al. (2021) 'Research progress on the biological modifications of implant materials in 3D printed intervertebral fusion cages', *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 33(1). doi:10.1007/s10856-021-06609-4.
- [29] Suh, D. et al. (2020) 'Comparative analysis of titanium coating on cobalt-chrome alloy in vitro and in vivo direct metal fabrication vs. plasma spraying', *Journal of Orthopaedic Surgery and Research*, 15(1). doi:10.1186/s13018-020-02108-4.
- [30] Chen, W. et al. (2022) 'HIF-1 $\alpha$  regulates bone homeostasis and angiogenesis, participating in the occurrence of Bone Metabolic Diseases', *Cells*, 11(22), p. 3552. doi:10.3390/cells11223552.
- [31] Zhang, T. et al. (2020) 'Sustainable release of vancomycin from micro-arc oxidised 3D-printed porous ti6al4v for treating methicillin-resistant staphylococcus aureus bone infection and enhancing osteogenesis in a rabbit tibia osteomyelitis model', *Biomaterials Science*, 8(11), pp. 3106–3115. doi:10.1039/c9bm01968e.
- [32] Bose, S., Robertson, S.F. and Bandyopadhyay, A. (2018) 'Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing', *Acta Biomaterialia*, 66, pp. 6–22. doi:10.1016/j.actbio.2017.11.003.
- [33] Kedziora, S. et al. (2022) 'Strength properties of 316L and 17-4 ph stainless steel produced with additive manufacturing', *Materials*, 15(18), p. 6278. doi:10.3390/ma15186278.
- [34] Rosnitschek, T. et al. (2021) 'Correlations of geometry and infill degree of extrusion additively manufactured 316L stainless steel components', *Materials*, 14(18), p. 5173. doi:10.3390/ma14185173.
- [35] Naranjo, J.A. et al. (2023) 'Rheological and mechanical assessment for formulating hybrid feedstock to be used in Mim & FFF', *Results in Engineering*, 19, p. 101258. doi:10.1016/j.rineng.2023.101258.
- [36] Spiller, S., Kolstad, S.O. and Razavi, N. (2022) 'Fabrication and characterization of 316L stainless steel components printed with material extrusion additive manufacturing', *Procedia Structural Integrity*, 42, pp. 1239–1248. doi:10.1016/j.prostr.2022.12.158.

- [37] Fazzini, F. et al. (2023) 'Correlation between metal fused filament fabrication parameters and material properties of sintered 17-4 ph', *Procedia Structural Integrity*, 49, pp. 59–66. doi:10.1016/j.prostr.2023.10.010.
- [38] Tosto, C. et al. (2021) 'Hybrid metal/polymer filaments for fused filament fabrication (FFF) to print metal parts', *Applied Sciences*, 11(4), p. 1444. doi:10.3390/app11041444.
- [39] 3DEO (2024) What are the pros and cons of 3D metal printing?, 3DEO. Available at: (Accessed: 05 July 2024).
- [40] Pellegrini, A. et al. (2023) 'Influence of aging treatments on 17–4 ph stainless steel parts realized using material extrusion additive manufacturing technologies', *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 126(1–2), pp. 163–178. doi:10.1007/s00170-023-11136-3.
- [41] Ray, B. et al. (2023) 'FFF-based metal and ceramic additive manufacturing: Production Scale-up from a stream of variation analysis perspective', *Manufacturing Letters*, 35, pp. 811–821. doi:10.1016/j.mfglet.2023.08.126.
- [42] Zhang, W. et al. (2024) 'Research on the evolution of corrosion products of 17-4 ph martensitic stainless steel in the Tropical Marine Environment', *Journal of Materials Research and Technology*, 29, pp. 3849–3865. doi:10.1016/j.jmrt.2024.02.117.
- [43] Motarjemi, Y., Moy, G. and Todd, E.C.D. (2014) *Encyclopedia of Food Safety*. Amsterdam: Elsevier/Academic Press.
- [44] Moyle, M.S. et al. (2024) 'Effect of compositional variations on the heat treatment response in 17-4 ph stainless steel fabricated by laser powder bed fusion', *Materials Characterization*, 209, p. 113768. doi:10.1016/j.matchar.2024.113768.
- [45] 17-4 ph H900 bar (2024) Matmatch. Available at: <https://matmatch.com/materials/sver1-17-4-ph-h900-bar> (Accessed: 06 July 2024).
- [46] Mutlu, I. and Oktay, E. (2011) 'Biocompatibility of 17-4 ph stainless steel foam for implant applications', *Bio-Medical Materials and Engineering*, 21(4), pp. 223–233. doi:10.3233/bme-2011-0671.
- [47] Mutlu, I. and Oktay, E. (2013) 'Characterization of 17-4 ph stainless steel foam for biomedical applications in simulated body fluid and artificial saliva environments', *Materials Science and Engineering: C*, 33(3), pp. 1125–1131. doi:10.1016/j.msec.2012.12.004.
- [48] Aisi 316L Bar (2024) Matmatch. Available at: <https://matmatch.com/materials/sver26-aisi-316l-bar> (Accessed: 06 July 2024).
- [49] Al-Mamun, N.S. et al. (2020) 'Corrosion behavior and biocompatibility of additively manufactured 316L stainless steel in a physiological environment: The effect of citrate ions', *Additive Manufacturing*, 34, p. 101237. doi:10.1016/j.addma.2020.101237.
- [50] Gatto, M.L. et al. (2023) 'Improved biomechanical behavior of 316l graded scaffolds for bone tissue regeneration produced by laser powder bed fusion', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 144, p. 105989. doi:10.1016/j.jmbbm.2023.105989.
- [51] Wang, F. et al. (2023) 'Microstructure evolution, phase formation, corrosion, and mechanical properties of stainless steel fabricated by extrusion-based sintering-assisted Additive Manufacturing', *Additive Manufacturing*, 75, p. 103746. doi:10.1016/j.addma.2023.103746.
- [52] Costa, I. et al. (2005) 'Corrosion and cytotoxicity evaluation of Aisi 316L stainless steel produced by Powder Injection Molding (PIM) technology', *Materials Science Forum*, 498–499, pp. 86–92. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.498-499.86.
- [53] Kurgan, N. et al. (2012) 'Production of 316L stainless steel implant materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties', *Chinese Science Bulletin*, 57(15), pp. 1873–1878. doi:10.1007/s11434-012-5022-5.
- [54] Suamte, L. et al. (2023) 'Various manufacturing methods and ideal properties of scaffolds for tissue engineering applications', *Smart Materials in Manufacturing*, 1, p. 100011. doi:10.1016/j.smmf.2022.100011.
- [55] Avanzini, A. (2022) 'Fatigue behavior of additively manufactured stainless steel 316L', *Materials*, 16(1), p. 65. doi:10.3390/ma16010065.

- [56] Gatto, M.L. et al. (2023a) 'Improved biomechanical behavior of 316l graded scaffolds for bone tissue regeneration produced by laser powder bed fusion', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 144, p. 105989. doi:10.1016/j.jmbbm.2023.105989.
- [57] Gul, I.A. et al. (2024) 'Investigating surface integrity, corrosion resistance and biocompatibility of 316l steel using carbon nanotube-assisted EDM process', *Results in Engineering*, 21, p. 101698. doi:10.1016/j.rineng.2023.101698.
- [58] Ultrafuse 316L Technical Data Sheet (2024) BASF, Raise 3D
- [59] Ultrafuse® 316L Process Instructions (2024) BASF, Raise 3D
- [60] Wang, N. et al. (2022) 'A comparative investigation on the mechanical properties and cytotoxicity of cubic, octet, and TPMS gyroid structures fabricated by selective laser melting of stainless steel 316L', *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 129, p. 105151. doi:10.1016/j.jmbbm.2022.105151.
- [70] Mosmann, T. (1983) 'Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays', *Journal of Immunological Methods*, 65(1–2), pp. 55–63. doi:10.1016/0022-1759(83)90303-4.