

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE SECAGEM NA POROSIDADE DE PEÇAS DE ALUMINA OBTIDAS POR PROTOTIPAGEM RÁPIDA

N. O. Muniz* e L. A. dos Santos*

*Laboratório de Biomateriais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil
e-mail: natclio@hotmail.com

Resumo: O desenvolvimento de novas tecnologias na produção de biomateriais é um grande desafio para os pesquisadores da área de engenharia de tecidos. Muitos estudos *in vitro* e *in vivo* revelaram a importância da estrutura porosa dos biomateriais sobre a promoção de crescimento ósseo. O uso de Prototipagem Rápida na fabricação de cerâmicas na área biomédica tem aumentado nos últimos anos, porém poucos estudos utilizam a alumina como matéria-prima. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do método de secagem da suspensão, estufa e liofilização, na porosidade de peças de alumina obtidas por impressão 3D. Porosidade aparente, densidade aparente, retração após tratamento térmico foram avaliadas. A porosidade foi influenciada significativamente pelo método de secagem, resultando em 48% para a secagem por estufa e 65% por liofilização. Portanto, o método de impressão em 3D, utilizando diferentes formas de secagem da suspensão, permite um melhor controle da porosidade.

Palavras-chave: Prototipagem rápida, Alumina, Porosidade, Liofilização.

Abstract: *Developing new technologies in the manufacture of biomaterials is a major challenge for researchers on the tissue engineering area. Many in vitro and in vivo studies have revealed the significance of the porous structure of the biomaterials on the promotion of bone ingrowth. The use of Rapid Prototyping in the manufacture of ceramics in the biomedical area has increased in recent years, however few studies are conducted on obtaining alumina pieces. The aim of this work was to evaluate the influence of the slurry drying method, freeze-drying and oven, in the porosity of the alumina parts obtained by 3D printing. Apparent porosity, bulk density, shrinkage after heat treatment were evaluated. The porosity was significantly influenced by the drying method of slurry, resulting in 48% for drying oven and 65% by freeze-drying. Therefore, the method of 3D printing, using different powder drying, allows a better control over the porosity.*

Keywords: *Rapid prototyping, Porosity, Alumina, Freeze-drying.*

Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias na produção de biomateriais com melhores propriedades é

um dos grandes desafios para os pesquisadores da área de engenharia de tecidos. A alumina vem sendo estudada devido às suas diversas aplicações, entre elas a sua excelente biocompatibilidade [1]. Li et al [2] demonstram que as atenções em cerâmicas porosas têm crescido devido à sua aplicação nos implantes cerâmicos.

Muitos *in vitro* e *in vivo* revelaram a importância da estrutura porosa dos biomateriais sobre a promoção de crescimento ósseo [3]; desta forma, pesquisas sobre controle da porosidade e tamanho dos poros aumentaram significativamente.

Peças cerâmicas são normalmente produzidas através da aplicação de calor sobre argilas transformadas, de matérias-primas naturais ou de materiais sintéticos, utilizando água e/ou outros aditivos como agentes de ligação, para formar um produto rígido, seguido por um processo de conformação. Alguns dos métodos mais comuns de conformação incluem extrusão, colagem, prensagem, colagem em fita e moldagem por injeção. O uso de tecnologias de prototipagem rápida na fabricação de materiais cerâmicos para a área biomédica tem aumentado nos últimos anos devido às suas muitas vantagens, porém poucos estudos foram realizados utilizando como matéria-prima a alumina em impressão 3D [4].

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do método de secagem da suspensão, estufa e liofilização, na porosidade de peças de alumina obtidas por impressão 3D.

Materiais e métodos

A alumina em pó (ALCOA, tamanho médio de grão de 3,68 μm) foi misturada com álcool polivinílico (PVA) e polimetacrilato de amônia (NH_4PMA) nas concentrações em peso de 3% e 1%, respectivamente.

Inicialmente, o PVA e o NH_4PMA foram dissolvidos em 30% em peso de água destilada à 60°C. Esta mistura foi agitada e, de forma lenta e contínua adicionado o pó de alumina. As suspensões foram divididas em dois grupos. Um grupo foi seco por liofilização (Terroni Enterprise II) e o outro grupo por estufa (Deleo, a 40 °C). Em ambas as técnicas, a secagem durou 24 h.

Em seguida, os pós foram moídos durante 2h e peneirados em malha 120.

O processo de impressão dos pós se deu em uma impressora jato de tinta (ZCorporation, ZPrinter ® 310

Plus) e foram obtidas amostras retangulares, nas dimensões 40 mm x 4 mm x 6mm.

Por fim, as amostras foram sinterizadas a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1200°C , seguida por uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 1600°C e mantidas nesta temperatura por 1h (forno elétrico, Inti MAITEC).

Os pós foram avaliados quanto à sua granulometria (CILAS, 1180L), Índice de Hausner (ASTM D7481-09), determinando o valor da densidade batida e solta de forma manual e calculando o Índice de Hausner dividindo a densidade batida pela solta. Além disso, foram observados por Microscopia Eletrônica de Varredura (Hitachi, modelo TM3000).

Sobre as amostras sinterizadas, a microestrutura foi observada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A porosidade e a densidade foram medidas utilizando o método de Arquimedes (ASTM B962-13), com água como o meio de imersão. Além disso, a retração após o tratamento térmico foi determinada através da medição das dimensões das peças à verde e sinterizadas utilizando um paquímetro digital.

Resultados

Análise dos pós – As Figuras 1 e 2 demonstram que nenhuma diferença significativa pode ser notada nos pós obtidos por secagem em estufa e liofilização. Ambas possuem formato de grão similares.

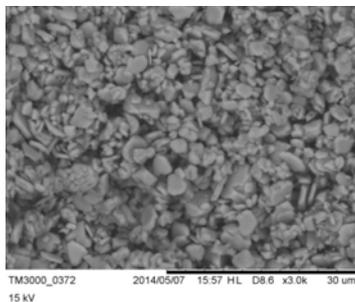


Figura 1: Micrografia do pó (estufa).

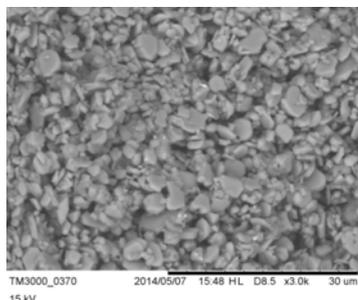


Figura 2: Micrografia do pó seco (liofilizador).

Ainda, foram realizadas as medidas de Índice de Hausner e Granulometria, como pode ser visto na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Valores de Índice de Hausner e Granulometria.

Amostra	Índ. De Hausner	Granulometria (μm)
Estufa	1,64	7,82
Liofilizador	1,59	24,12

Análise das amostras impressas – Após o processo de impressão, foram avaliados os valores de porosidade e densidade aparente. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 3 e 4 e na Tabela 2. Como esperado, ambas obtiveram altos valores de porosidade, porém com uma diferença significativa entre as técnicas de secagem, onde pelo método de liofilização possuiu aproximadamente 20% a mais de poros que o pelo método de estufa.

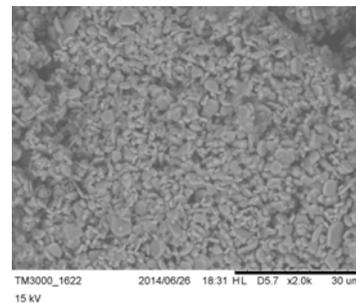


Figura 3: Micrografia da superfície da amostra impressa (estufa).

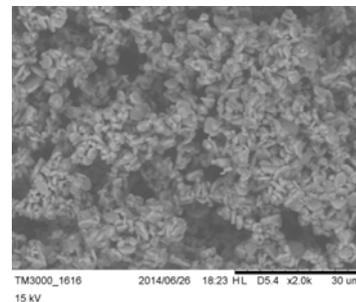


Figura 4: Micrografia da superfície da amostra impressa (liofilizador).

Tabela 2: Valores médios de porosidade e densidade aparente.

Amostra	Média Porosidade (%)	SD (%)	Média Densidade (%)	SD (%)
Estufa	49,855	1,973	1,676	0,057
Liofilizador	67,264	2,747	1,120	0,111

Em relação à retração volumétrica, ambas as amostras se comportaram de forma similar, retraindo suas dimensões aproximadamente 21% após sinterização. Ver Figuras 5, 6 e Tabela 3 abaixo.



Figura 5: Comparativo da amostra à verde (abaixo) e sinterizada (acima) - estufa.



Figura 6: Comparativo da amostra à verde (abaixo) e sinterizada (acima) - liofilizador.

Tabela 3: Média da Retração Volumétrica

Amostra	Retração Volumétrica (%)
Estufa	21,323
Liofilizador	20,818

Discussão

Análise dos pós – Nos métodos convencionais de conformação, para um alto compactamento, é necessária uma boa fluidez, que permite uma distribuição homogênea das partículas. Estudos mostram que os pós com partículas maiores fornecem uma melhor fluidez e, portanto, uma melhor compressão. Partículas menores criam uma maior área de superfície por unidade de volume, aumentando a força de coesão, resultante principalmente da força de Van der Waals e, desta forma, aumentando a fricção entre elas [5]. Esta fricção afeta diretamente a capacidade de fluir, dificultando uma distribuição uniforme da suspensão no molde, além de gerar gradientes de tensão na parte conformada.

O Índice de Hausner é um valor que está correlacionado com a capacidade de escoamento de um pó, termo este inventado por Grey e Beddow [6]. O Índice de Hausner é obtido pela Equação 1.

$$H = \frac{\rho_T}{\rho_B} \quad (1)$$

Onde ρ_B é a densidade aparente solta do pó, e ρ_T é a densidade batida do pó. Hausner [7] verificou que partículas com diferentes formatos apresentam valor de densidade batida maior que a de densidade solta. Outros testes mostraram que a proporção entre as densidades diminuiu com o aumento do tamanho das partículas.

Valores superiores a 1,25 – 1,4 do Índice de Hausner são considerados uma indicação de baixa fluidez [8].

Analisando os valores encontrados na análise dos pós (Tabela 1), relativo ao tamanho de partículas e ao Índice de Hausner, uma melhor fluidez foi obtida pela suspensão seca por liofilização, uma vez que esta apresentou um valor de Hausner menor e maior tamanho de partícula.

Análise das amostras impressas – As amostras obtidas apresentaram altos valores de porosidade. Tal fato é esperado, já que se trata de um processo à base de pó em que as partículas são coladas umas as outras por um fluido aglutinante, assim apresentando uma estrutura não totalmente densa, com uma microporosidade existente. [4].

Bourezg et al. [9] e Lee [10] mostraram nos seus estudos que o procedimento de secagem, tais como secagem por aspersão, secagem por leito fluidizado, secagem por estufa e liofilização, tiveram uma grande influência sobre a estabilidade da dispersão de micro e nanopartículas. Caso a secagem ocorra de forma inadequada, nanocristais formarão aglomerados que são incapazes de voltar a se dispersar em nanopartículas na solução.

Uma diferença significativa pode ser observada entre as amostras de impressão. A amostra seca por estufa mostrou diferença de quase 20% na porosidade em relação à liofilização. Anteriormente, foi dito que a fluidez está diretamente relacionada com o tamanho do grão, e que grãos maiores melhoram o fluxo, assim, geram uma maior compactabilidade. Para a impressão 3D, a compactação das partículas age de forma diferente dos outros métodos, já que um valor inferior de fluidez teve uma menor porosidade, portanto, uma maior compactabilidade.

Nas micrografias (Figuras 3 e 4) pode ser visualizado que no caso da liofilização, os poros aparecem em maior quantidade, corroborando com os valores obtidos por porosidades de Arquimedes, onde a por estufa atingiu um valor de porosidade menor do que a por liofilização. Deville et al. [11] relatou em seu estudo que grandes poros, para favorecimento do crescimento ósseo, podem ser obtidos quando é empregada uma velocidade baixa de solidificação.

Conclusão

As duas técnicas de secagem de suspensão influenciaram diretamente a aglomeração de partículas, onde a por liofilização foi maior do que a por estufa. Para a impressão em 3D, o princípio da fluidez não se comporta como esperado, mesmo ambos tendo atingido valores de fluidez baixos, a pequena diferença entre os Índices de Hausner influenciou significativamente a compactação e a porosidade das peças.

Portanto, o método de prototipagem de alumina por impressão em 3D, utilizando diferentes formas de secagem da suspensão, se mostrou uma técnica eficiente para obter peças com uma porosidade pré-definida.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro através do projeto, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), o INCT Biofabris e a Fundação de Auxílio à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS), pelo apoio financeiro através do projeto.

Referências

- [1] Karlsson M, Pålsgård E, Wilshaw PR, Di Silvio L. Initial in vitro interaction of osteoblasts with nanoporous alumina. *Biomaterials*. 2003; 24:3039-3046.
- [2] Li X, Wu P, Zhu D. Properties of porous alumina ceramics prepared by technique combining cold-drying and sintering. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013; 41:437-441.
- [3] Song Y, Ju Y, Morita Y, Song G. Effect of the nanostructure of porous alumina on growth behavior of MG63 osteoblast-like cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2013; 116:509-515.
- [4] Seitz H, Rieder W, Irsen S, Leukers B, Tille C. Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2005; 74:782-788.
- [5] Yang J, Sliva A, Banerjee A, Dave RN, Pfeffer R. Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders. *Powder Technology*. 2005; 158:21-33.
- [6] Grey RO, Beddow JK. On the Hausner Ratio and its relationship to some properties of metal powders. *Powder Technology*. 1968; 2:323-326.
- [7] Hausner HH. Friction condition in a mass of metal powder. *International Journal of Powder Metallurgy*. 1967; 3:7-13.
- [8] Geldart D, Harnby N, Wong AC. Fluidization of cohesive powders. *Powder Technology*. 1984; 37:25-37.
- [9] Bourezg Z, Bourgeois S, Pressenda S, Shehada T, Fessi H. Redispersible lipid nanoparticles of Spironolactone obtained by three drying methods. *Colloids Surf. A*. 2012; 413:191-199.
- [10] Lee J. Drug nano- and microparticles processed into solid dosage forms: physical properties. *J. Pharm. Sci*. 2003; 92:2057-2068.
- [11] Deville S, Saiz E, Tomsia A. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2006; 27:5480-5489.