

Obtenção e caracterização de scaffolds cerâmicos de Biosilicato®: avaliação da fidelidade de forma

Verônica Alves Calegari¹, Vinicius Braga², Karina Santos¹, Marcos Sabino¹, Juliana Daguano^{1*}

veronica.calegari@cti.gov.br
{karina.santos;juliana.Daguano}@cti.gov.br

¹Divisão de Tecnologias para Produção e Saúde – DITPS

CTI/MCTI Renato Archer – Campinas/SP

Abstract. *This study aims develop ceramic compositions in the form of pastes and gels, in addition to evaluating the shape fidelity of scaffolds obtained by 3D printing. Bioactive biomaterials play a fundamental role in bone regeneration, as they promote osseointegration, the formation of new tissue, and the functional restoration of the injured area. Therefore, we sought to obtain biocompatible and structurally adequate formulations capable of supporting cell growth and bone tissue formation. To this end, PEG/Laponite (P7L) gel compositions with the addition of Biosilicate (PLB) enabled the manufacture of structures with controlled architecture. The samples were characterized compositionally by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); by scanning electron microscopy (SEM) to investigate the morphology and microstructure of the printed scaffolds; and by computed microtomography (μ -CT) to characterize porosity and internal organization. The results indicated good chemical stability and good shape fidelity, maintaining structural integrity after printing and sintering at 900°C. μ -CT analysis demonstrated that the scaffolds maintained adequate porosity ($PR = 0.97 \pm 0.03$), with a balanced distribution of open and closed pores, characteristics relevant to both mechanical performance and nutrient diffusion and subsequent cell growth.*

Resumo. *O objetivo deste estudo foi desenvolver composições cerâmicas na forma de pastas e gel, além de avaliar a fidelidade de forma dos scaffolds obtidos por impressão 3D. Biomateriais bioativos têm papel fundamental na regeneração óssea, pois favorecem a osteointegração, a formação de novo tecido e a restauração funcional da área lesionada. Buscou-se, portanto, obter formulações biocompatíveis e estruturalmente adequadas, capazes de atuar como suporte ao crescimento celular e à formação de tecido ósseo. Para isso, composições de gel PEG/Laponita (P7L) e com adições de Biosilicato (PLB) possibilitaram a fabricação de estruturas com arquitetura controlada. As amostras foram caracterizadas composicionalmente por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para investigação da morfologia e da*

microestrutura dos scaffolds impressos; e por microtomografia computadorizada (μ -CT), para caracterização da porosidade e da organização interna. Os resultados indicaram boa estabilidade química e boa fidelidade de forma, mantendo a integridade estrutural após a impressão e sinterização a 900°C. A análise por μ -CT demonstrou que os scaffolds mantiveram adequada porosidade ($PR = 0,97 \pm 0,03$), com distribuição equilibrada de poros abertos e fechados, características relevantes tanto para o desempenho mecânico quanto para a difusão de nutrientes e posterior crescimento celular.

1. Introdução

O desenvolvimento de *scaffolds* para a engenharia de tecido ósseo (ETO) representa um desafio central na regeneração de defeitos ósseos complexos, uma vez que requer a reprodução precisa da arquitetura tridimensional do osso nativo, incluindo porosidade, interconectividade e geometria estrutural [1]. Nesse cenário, a impressão 3D, especialmente a escrita direta de tintas (*Direct Ink Writing – DIW*), tem se consolidado como uma técnica promissora para a fabricação de *scaffolds* personalizados, possibilitando controle rigoroso da forma, da distribuição de poros e das dimensões internas [2]. Esses aspectos são fundamentais para garantir estabilidade mecânica e difusão eficiente de nutrientes e oxigênio em potenciais aplicações clínicas [6].

Entre os materiais empregados, pastas cerâmicas à base de compostos bioativos, como o Biosilicato®, destacam-se em função de sua bioatividade, biocompatibilidade e propriedades mecânicas adequadas [3]. Essas características são essenciais para a produção de *scaffolds* que mantenham integridade dimensional e resistência a esforços mecânicos. Para aprimorar a extrudabilidade e a estabilidade durante a impressão, podem ser incorporados modificadores reológicos, como polietilenoglicol (PEG) e Laponita®, os quais permitem ajustar parâmetros como viscosidade, comportamento ao cisalhamento e limite de escoamento [4]. Dessa forma, a pasta adquire comportamento pseudoplástico, facilitando a extrusão e garantindo a manutenção da forma projetada, evitando colapsos ou deformações ao longo da deposição camada a camada [4].

A fidelidade de forma, definida como a capacidade do *scaffold* impresso em reproduzir com precisão o modelo digital, configura-se como um parâmetro crítico para o desempenho estrutural das construções cerâmicas. Esse fator influencia diretamente a porosidade, o tamanho e a interconexão dos poros, bem como a robustez mecânica das estruturas [5]. Variações geométricas, mesmo sutis, podem comprometer a distribuição de cargas e a integridade estrutural, reforçando a importância de formulações que conciliem imprimibilidade, estabilidade dimensional e propriedades reológicas adequadas. A comparação com géis precursores permite compreender como a composição da pasta impacta esses parâmetros e direciona a otimização das propriedades finais das peças impressas [6].

Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo desenvolver pastas cerâmicas à base de Biosilicato®, avaliar sua capacidade de processamento via DIW e comparar os *scaffolds* resultantes com os géis precursores, investigando a influência da formulação sobre a fidelidade de forma e as propriedades estruturais. A compreensão

dessas relações é fundamental para viabilizar a produção de *scaffolds* com elevada precisão geométrica, robustez mecânica e estabilidade estrutural, estabelecendo fundamentos para futuras aplicações em regeneração óssea.

2. Materiais e métodos

2.1 Materiais

Foram utilizados como precursores: polietilenoglicol (PEG-400, MM 380–420 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Synth, Brasil), nanoargila Laponita XLG (BYK/Colormix Ltda., Brasil) como modificador reológico do gel sacrificial e a vitrocerâmica Biosilicato® (VETRA Biomaterials, Brasil).

2.2 Preparação do gel PEG-Laponita e da pasta cerâmica de Biosilicato

Para a realização deste estudo, foi desenvolvido um hidrogel denominado P7L, constituído predominantemente por PEG-400 a 80% (v/v) em água destilada, ao qual foi adicionado o modificador reológico, a Laponita, na concentração de 7,5% (m/v) (Figura 1) [4]. A mistura foi homogeneizada com auxílio do *Speedmixer* (Hauschild™) por 1000-100 rpm.



Figura 1- Preparação do hidrogel P7L.

A pasta cerâmica PLB foi obtida a partir do hidrogel P7L, mediante a incorporação de pó de Biosilicato. A homogeneização da mistura foi realizada novamente com o auxílio do SpeedMixer por dois minutos, sob rotações entre 900 e 1100 rpm, a fim de assegurar a dispersão uniforme das partículas cerâmicas no meio polimérico (Figura 2).



Figura 2- Preparação da pasta cerâmica de Biosilicato®.

Após a formulação da tinta cerâmica, foram conduzidos ensaios para caracterização da printabilidade. Entre eles destacam-se: (i) ensaio de extrudabilidade, voltado à formação de filamentos contínuos e estáveis; (ii) ensaio de colapso, realizado em plataforma com distâncias conhecidas (0; 0,5; 1; 1,5; 2 e 2,5 cm), para avaliar a estabilidade estrutural após a extrusão. A fidelidade de forma quantificada pela medição do poro geométrico Equação (1) (Pr) e da diagonal das hastes Equação (2) (DCR) [3], utilizando o software livre e aberto *ImageJ* como pode ser observado:

$$Pr = \frac{L^2}{16A}$$

Eq. (1)

$$DCR = \frac{Ideal}{Experimental}$$

Eq. (2)

2.3 Processo de impressão e de sinterização da pasta cerâmica de Biosilicato®

Os *scaffolds* foram fabricados por meio de impressão 3D por extrusão (593, iCan), utilizando os seguintes parâmetros de processamento: dimensões de $10 \times 10 \times 2$ mm, velocidade de impressão de 8 mm/s, bico de extrusão de 580 μ m, 10 camadas de deposição e espaçamento entre linhas (*air-gap*) de 0,7 mm, resultando em uma porosidade teórica de 78%.

Após a impressão, os *scaffolds* foram submetidos à secagem em estufa a aproximadamente 30 °C, visando a remoção controlada da umidade. Em seguida, realizou-se o processo de sinterização em forno a 900 °C por 2 h, com taxa de

aquecimento de 1 °C/min, promovendo a consolidação da fase cerâmica. A Figura 3 apresenta as etapas do processo descrito.



Figura 3 - Processo de impressão e sinterização dos scaffolds.

Por fim, os *scaffolds* sinterizados foram caracterizados por meio de técnicas analíticas complementares, incluindo microtomografia computadorizada (μ CT) para análise da porosidade e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise morfológica.

3. Resultados

A Figura 4 apresenta os espectros da análise do FTIR, que confirmam a composição química dos géis P7L e PLB. A interação entre diferentes grupos químicos, como na combinação do gel precursor P7L com a pasta cerâmica PLB, pode resultar no desaparecimento ou na redução da intensidade de determinadas bandas, quando comparadas aos materiais precursores, em função da sobreposição ou atenuação das vibrações moleculares [3].

O espectro do gel P7L evidencia uma banda de absorção entre 3658 e 3003 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (O–H). O pico em 1638 cm^{-1} está associado à vibração da ligação dupla carbono–oxigênio (C=O), enquanto a banda em 1063 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo Si–O–Si, característico da fração inorgânica da Laponita [3]. Já no espectro da pasta cerâmica PLB, a banda entre 3658 e 3003 cm^{-1} permanece presente, embora com menor intensidade, possivelmente devido à interação do Biosilicato® com os grupos hidroxila. Observa-se ainda o aumento da intensidade dos picos em 998 e 913 cm^{-1} , atribuídos ao maior número de grupos Si–O–Si decorrente da incorporação do Biosilicato® [3].

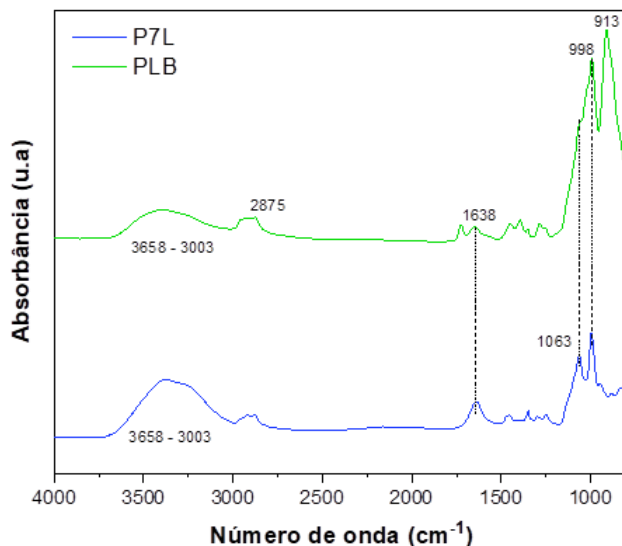


Figura 4- Gráfico de absorbância gerado no equipamento FTIR. Fonte: autoral.

A Figura 5 apresenta os resultados do ensaio de formação de filamentos das amostras P7L e PLB, realizado com bico de 580 μm acoplado em seringa de 10 mL. Esse teste permitiu avaliar a capacidade de extrusão do compósito PEG–Laponita. Os resultados indicam que o material apresenta adequabilidade ao processo de impressão 3D, o que é corroborado pelos dados de viscosidade mostrados na Figura 5(a). Essa adequabilidade é evidenciada pela formação de filamentos contínuos, requisito fundamental para a deposição sucessiva de camadas. Além disso, a Figura 5(b) demonstra que, mesmo após a incorporação do Biosilicato®, os filamentos mantiveram perfil uniforme, confirmando que ambas as formulações exibem comportamento compatível com os requisitos de impressão 3D por extrusão, em concordância com achados da literatura [4].

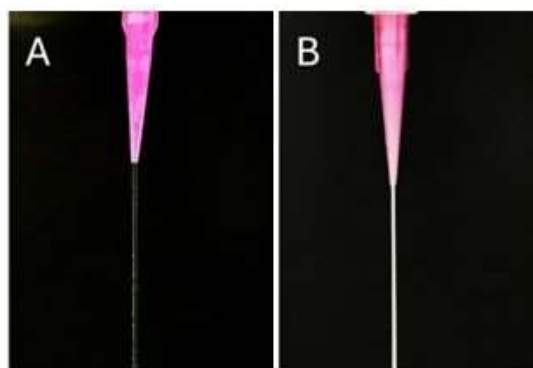


Figura 5- Imagens ilustram a capacidade de formação de filamento de cada material; A) Compósito PEG/ Laponita; B) Pasta PLB. Fonte: autoral.

A Figura 6 apresenta o ensaio de colapso, conduzido manualmente para verificar a capacidade dos filamentos em manter a estrutura após a deposição. A formulação de

hidrogel P7L, Figura 6(a), exibiu menor deflexão, possivelmente em função da menor pressão aplicada durante o processo. Em contrapartida, a pasta cerâmica PLB, Figura 6(b), apresentou deflexão mais acentuada, comportamento esperado em razão da maior densidade conferida pela adição de partículas cerâmicas, da força empregada na extrusão ou ainda à ação da gravidade.

Apesar da deflexão inicial observada, os filamentos não sofreram ruptura ao longo do tempo, mantendo a estabilidade estrutural. Esses resultados indicam que o material apresenta propriedades mínimas adequadas para impressão, com comportamento pseudoplástico caracterizado pela recuperação da forma após a extrusão e manutenção da fidelidade geométrica.

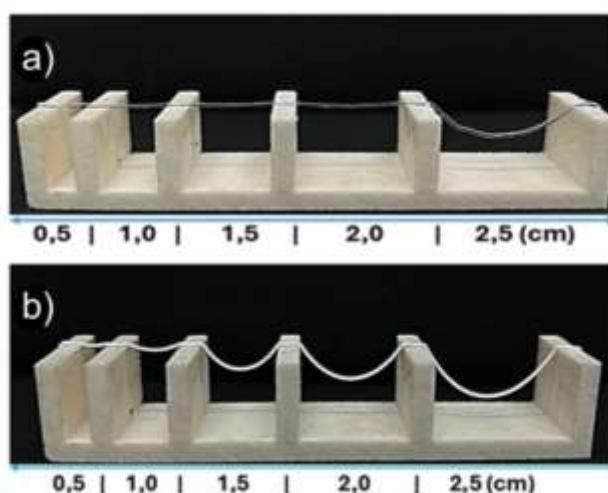


Figura 6 - Teste de colapso do gel P7L (a) e da pasta cerâmica PLB (b). Fonte: autoral

Após a validação da fidelidade de forma, dos testes de colapso e da formação de filamentos, a pasta cerâmica demonstrou-se adequada para o processo de impressão. Conforme ilustrado na Figura 7(a), o gel P7L apresentou boa extrudabilidade. Com a adição do Biosilicato®, Figura 7 (b), os *scaffolds* mantiveram a integridade estrutural, sem colapsar durante a deposição camada a camada da pasta, confirmando a estabilidade da formulação para impressão 3D.

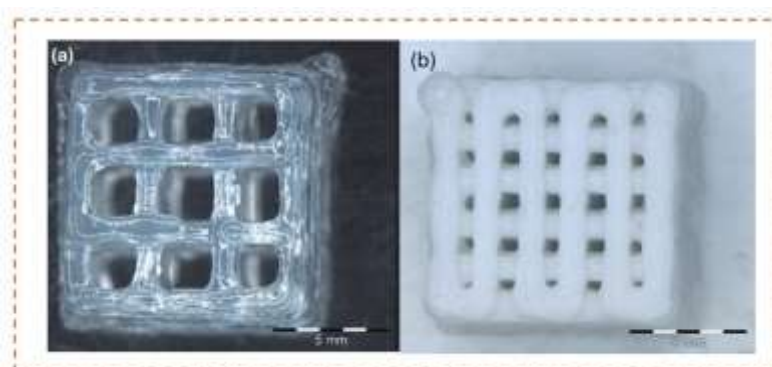


Figure 7- Imagens registradas no estéreo microscópio: scaffold de P7L (a) e scaffold de PLB (b). Fonte: autoral.

Após as etapas de impressão e sinterização, os *scaffolds* foram caracterizados para análise da superfície e da morfologia dos filamentos. A Figura 8(a) apresenta a imagem obtida por estereomicroscopia, utilizada para o registro dos macroporos e mensurações das diagonais, filamentos e porosidade (Pr). O detalhamento dessa região pode ser observado na Figura 8(c), permitindo melhor visualização da organização estrutural. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrada na Figura 8 (b), possibilitou examinar a superfície com maior resolução, evidenciando a morfologia dos filamentos depositados e os macroporos formados entre eles. A ampliação da Figura 8(d) reforça essa análise, destacando a distribuição e a interconectividade dos poros. Os valores médios de Pr, DCR e retração, referentes às amostras P7L e PLB, estão apresentados na Tabela 1, permitindo o comparativo entre a geometria projetada e a obtida após a impressão.

Os *scaffolds* obtidos com P7L apresentaram poros de geometria muito próxima à projetada, com coeficiente de porosidade de $1,00 \pm 0,22$, correspondendo a uma fidelidade de forma de praticamente 100% em relação ao modelo original. O valor ligeiramente superior ao esperado pode estar associado ao efeito de inchamento dos géis poliméricos, que tende a aumentar as dimensões iniciais da estrutura impressa. Contudo, verificou-se retração gradual do material ao longo do tempo, evidenciada pelo coeficiente de retração de $9,98 \pm 0,30$. Em contrapartida, os *scaffolds* obtidos com PLB apresentaram coeficiente de porosidade de $0,97 \pm 0,03$, equivalente a aproximadamente 97% da geometria projetada, e retração de $6,83 \pm 1,61$. Esse comportamento está de acordo com

o esperado após a sinterização, em decorrência da fusão parcial da fase cerâmica e da degradação da tinta sacrificial incorporada [5].

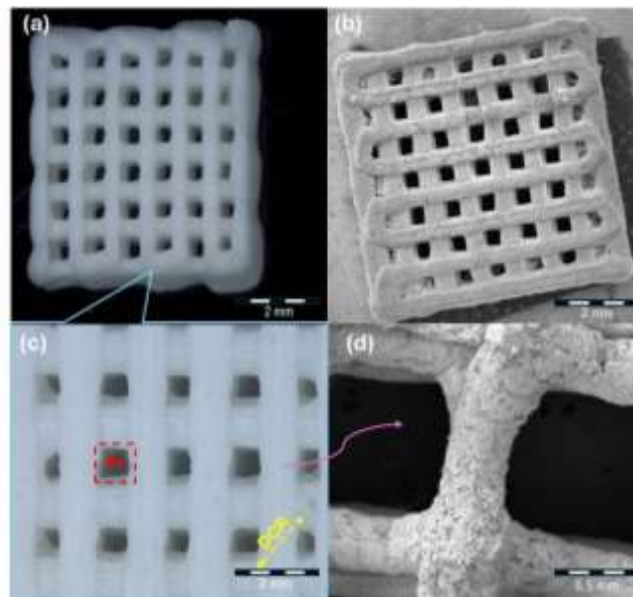


Figura 8 – Caracterização dos scaffolds: a) Imagem por estéreo microscopia, b) por MEV, c) indicação da região de determinação do Pr e do DCR, d) Ampliação do filamento por MEV. Fonte: autoral.

Tabela 1. Valores médios dos parâmetros Pr, DCR e retração determinados para as amostras P7L e PLB.

Parâmetros	P7L	PLB	
		Impresso e não sinterizado	Sinterizado 900°C - 2 h
Pr	$1,0 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
DCR	$1,5 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
Retração	$10,0 \pm 0,3$	$10,6 \pm 0,2$	$6,8 \pm 1,6$

Após sinterização das amostras, foi realizada a análise da porosidade do material para observar a distribuição de poros, como mostrado na Figura 9.

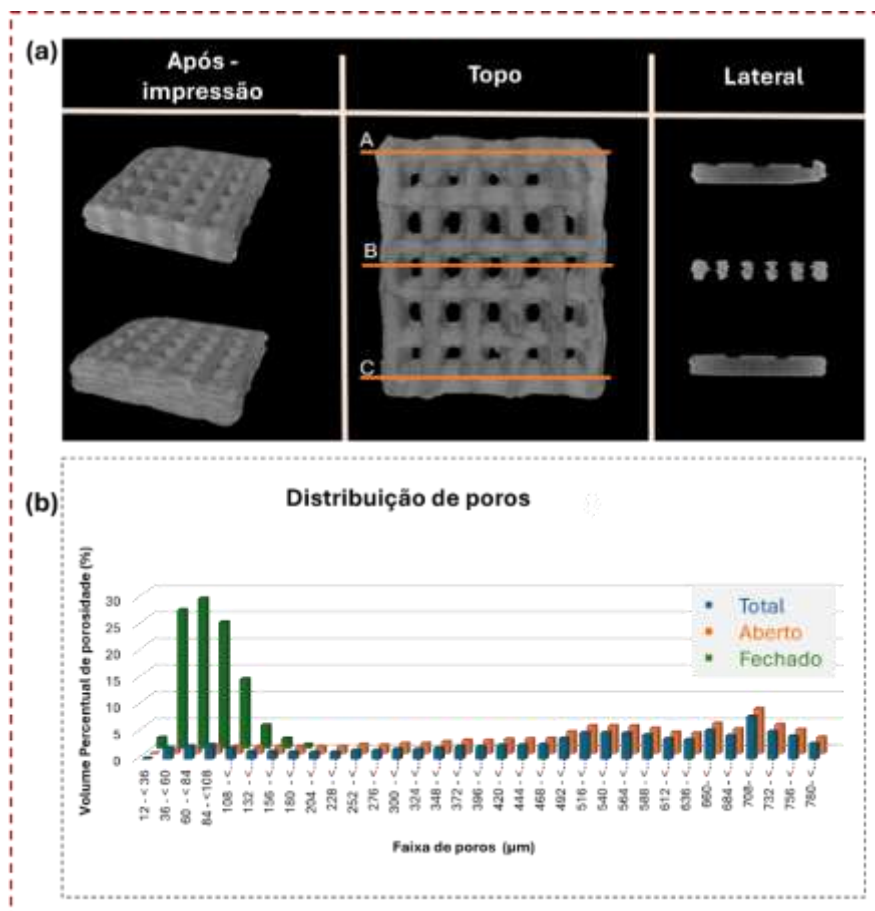


Figura 9 – Análise por μ CT: a) o escaneamento do *scaffold* de PLB, b) gráfico da distribuição dos poros do *scaffold* de PLB. Fonte: autoral.

A Figura 9 apresenta as análises por micro-CT dos *scaffolds* de PLB. Após a sinterização, observou-se uma porosidade significativa na peça cerâmica, fortemente influenciada pelas condições térmicas aplicadas. A análise por micro-CT permitiu avaliar a microarquitetura dos *scaffolds* e quantificar os poros. Na Figura 9(a) são exibidas as vistas frontal e lateral, evidenciando a organização estrutural após impressão e sinterização. A Figura 9(b) mostra a distribuição dos poros, revelando menor proporção de poros fechados (destacados em verde) e predominância desses poros com dimensões entre 60–156 μm . Observa-se, ainda, uma ampla faixa de porosidade aberta, indicativa de potencial para difusão de nutrientes e colonização celular.

4. Conclusão

Os resultados demonstraram que foi possível desenvolver pastas cerâmicas com adequada processabilidade para impressão 3D, resultando em *scaffolds* com elevada fidelidade em relação ao modelo projetado. A análise por FTIR confirmou a incorporação do Biosilicato à matriz, enquanto os ensaios de extrusão e colapso evidenciaram comportamento pseudoplástico, essencial para a deposição de camadas estáveis. As imagens obtidas por estereomicroscopia e MEV mostraram filamentos regulares e poros

interconectados, e as análises de μ -CT revelaram uma distribuição de poros favorável à difusão de nutrientes, com presença de poros abertos e fechados que contribuem, respectivamente, para o desempenho biológico e mecânico da estrutura.

Dessa forma, pode-se concluir que as formulações desenvolvidas apresentam potencial promissor para aplicação em engenharia tecidual óssea, atendendo a parâmetros fundamentais de morfologia, porosidade e estabilidade estrutural, constituindo base sólida para estudos futuros de modificação superficial e avaliação biológica.

Referências

- [1] Guedes, D.G. et al. “*Scaffolds* Magnéticos de Quitosana e/ou Hidroxiapatita para Regeneração de Tecido Ósseo: Uma revisão da Literatura”. Recima21 v.4, n.3, 2023.
- [2] Saadi, M. A. S. R. “Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials”. Advanced Materials v.34, 4 mar. 2022.
- [3] Daguano, J.K.M.B, Giora, Santos K.F., Pereira, A.B.G.C, Souza, M. T., Dávila, J. L., Rodas, A.C.D, Santos, C., Silva, J.V.L. “Shear-thinning sacrificial ink for fabrication of Biosilicate® osteoconductive scaffolds by material extrusion 3D printing”, Journal Elsevier v. 287, 1 ago. 2022.
- [4] Santos, K.F, Dávila, J.L, D’ávila, M.A., Rodas, A.C.D., da Silva, J.V.L, Daguano, J.K.M.B. “Rheological study of PEG-Laponite-alginate composite hydrogels aiming 3D extrusion-based printing”, Revista Materia v.27, p.1517-7076, 2022.
- [5] Daguano, J. K. M. B. et al. “State of the art in the use of bioceramics to elaborate 3D structures using robocasting”. International Journal of Advances in Medical Biotechnology - IJAMB, v. 2, n. 1, p. 55, 1 mar. 2019.
- [6] Puja yadav, Gaurav Beniwal, Kuldeep Kumar Saxena. “A review on pore and porosity in tissue engineering”, Journal Materialstoday v.44, p. 2623-2628, 2021.
- [7] Chocolata, P.; Kulda, V.; Babuska, V. Fabrication of Scaffolds for Bone-Tissue Regeneration. Materials, v. 12, n. 4, p. 568, 14 fev. 2019.
- [8] Papazetis, G; Vosniakos, G.-C. “Direct porous structure generation of tissue engineering scaffolds for layer-based additive manufacturing”. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 86, n. 1–4, p. 871–883, 29 set. 2016.