

Recobrimento de *scaffolds* de Biosilicato com PVA e Hidroxiapatita como estratégia para controle da liberação iônica via técnica de dip-coating

Vinícius Sampaio Braga¹, Verônica Calegari¹, Karina Feliciano Santos¹, Marcos A. Sabino G.^{1,2}, Juliana K.M. Daguano^{1,3}

v236765@dac.unicamp.br

¹Laboratório de Biofabricação – CTI
CTI/MCTI Renato Archer – Campinas/SP

²Grupo B⁵IDA, Dpto. Química, Universidad Simón Bolívar (USB), Venezuela.

³Universidade Federal de ABC (UFABC), Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas (CECS), São Bernardo do Campo, SP, Brasil.

Abstract. *This study evaluates the effectiveness of the dip-coating technique in coating biosilicate (BioS) scaffolds with the aim of controlling ion release and ensuring improved biocompatibility. Three-dimensional scaffolds produced by Robocasting were coated using hydroxyapatite solution and polyvinyl alcohol (PVA) polymeric solutions at three concentrations (1%, 5%, and 10% w/v) and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and stereomicroscopy. Ion release behavior was monitored by pH measurements. The results indicate that the dip-coating process generated a more uniform surface coating, preserved the macrostructure, and reduced abrupt pH variations, suggesting enhanced chemical stability and potential improvement in biocompatibility.*

Resumo. *Este trabalho avalia a eficácia da técnica de dip-coating no recobrimento de scaffolds de biosilicato (BioS) visando o controle da liberação iônica garantindo uma melhor biocompatibilidade. Scaffolds impressos em 3D por Robocasting foram recobertos usando solução de hidroxiapatita e solução polimérica de PVA (a três concentrações 1 %, 5 % e 10% m/v) e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estereomicroscopia. O comportamento de liberação de íons foi monitorado por pH-metria. Os resultados indicam que o recobrimento gerado por dip-coating promoveu maior uniformidade superficial, preservou a macroestrutura e reduziu variações bruscas de pH, sugerindo maior estabilidade química e potencial aprimoramento da biocompatibilidade.*

1. Introdução

A regeneração de defeitos ósseos críticos representa um desafio significativo na medicina regenerativa e engenharia tecidual, exigindo o desenvolvimento de biomateriais que combinem bioatividade, biocompatibilidade e propriedades mecânicas adequadas (Schemitsch, 2017). Entre os materiais promissores, o Biosilicato destaca-se por sua alta bioatividade, osteocondutividade e potencial antimicrobiano, sendo amplamente utilizado em aplicações odontológicas e ortopédicas (Backes et al., 2019; Magalhães et al., 2023).

No entanto, sua elevada cristalinidade e solubilidade em meio aquoso podem levar à liberação abrupta de íons (Ca^{2+} , Na^+ , SiO_4^{4-}), alterando o pH do meio e comprometendo a viabilidade celular (Horkavcová et al., 2021; Xu et al., 2019).

Dentre esses materiais, o Biosilicato® apresenta elevada bioatividade, osteocondutividade, potencial osteoindutivo e efeito antimicrobiano, sendo capaz de induzir a formação de uma camada de apatita biologicamente ativa na interface com o tecido hospedeiro (MAGALHÃES et al., 2023; MARTINS et al., 2011). Entretanto, sua elevada reatividade pode ocasionar a liberação abrupta de íons em meios aquosos, provocando aumentos rápidos no pH e alterações na pressão osmótica, fatores que podem comprometer a viabilidade celular em culturas in vitro e prejudicar a regeneração tecidual (HORKAVCOVÁ et al., 2021; XU et al., 2019).

Além disso, a escolha dos materiais de recobrimento adotados neste estudo se justifica por suas propriedades complementares. O álcool polivinílico (PVA) é um polímero hidrofílico, biocompatível e não tóxico, frequentemente empregado como barreira difusional em biomateriais. Sua aplicação sobre superfícies cerâmicas atua como uma película protetora capaz de reduzir a exposição direta da matriz ao meio aquoso, controlando a liberação de íons de forma gradativa. Já a hidroxiapatita (HAp), principal componente mineral dos ossos e dentes humanos, é amplamente reconhecida por sua elevada bioatividade e semelhança química com o tecido ósseo. O recobrimento com HAp favorece a adesão e a proliferação celular, além de potencializar a osteointegração, tornando-se um material estratégico para engenharia de tecidos ósseos. Dessa forma, a combinação entre um recobrimento polimérico (PVA) e um cerâmico bioativo (HAp) permite explorar mecanismos distintos e complementares de controle da liberação iônica e de promoção da bioatividade.

Uma alternativa para minimizar esse efeito é o recobrimento superficial do *scaffold* com camadas finas de materiais bioativos ou poliméricos, capazes de controlar a liberação iônica e, simultaneamente, manter ou até ampliar a bioatividade do substrato. Entre as diferentes técnicas de recobrimento, o *dip-coating* destaca-se por sua simplicidade, baixo custo e capacidade de recobrir uniformemente superfícies de diferentes geometrias sem necessidade de condições de vácuo (RITWIK et al., 2022). Ajustes na concentração da suspensão, viscosidade, velocidade de retirada e número de imersões permitem controlar a espessura e a morfologia da camada obtida (CHAUVIN et al., 2024).

Estudos demonstram que o recobrimento de *scaffolds* com hidroxiapatita (HAp) por *dip-coating* aumenta a rugosidade superficial, favorecendo a adesão e proliferação celular, sem impactar significativamente a resistência mecânica, que é majoritariamente determinada pela macroestrutura porosa do material (WANG et al., 2018).

Neste trabalho, foram produzidos *scaffolds* de biosilicato por manufatura aditiva e submetidos ao recobrimento por *dip-coating* utilizando soluções de PVA em concentrações variadas (1%, 5% e 10%) e soluções de HAp.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados *scaffolds* de Biosilicato® (doados pela Vetra Biomaterials, Brasil), impressos por manufatura aditiva e posteriormente sintetizados. O pó cerâmico de biosilicato, foi empregado como fase principal na formulação da tinta para impressão 3D.

Para os recobrimentos, empregou-se solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) em diferentes concentrações (1%, 5% e 10% m/v), além de uma solução cerâmica de hidroxiapatita (HAp). O meio de cultura utilizado nos ensaios de liberação iônica foi o DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*), por sua composição fisiológica que simula o ambiente extracelular.

2.2. Preparação da tinta

A preparação da tinta sacrificial e da pasta cerâmica foi baseada no estudo previamente realizado por (Santos et al., 2022; Daguanó et al., 2022) respectivamente permitindo as características reológicas pseudoplásticas e viscosidade adequada.

2.3. Impressão 3D dos *scaffolds*

Os *scaffolds* utilizados foram produzidos pelo grupo de Biofabricação do CTI Renato Archer através da técnica de Robocasting com o auxílio de uma Impressora 3D de duplo cabeçote, sendo possível, a partir da tinta formulada, seu fluxo adequado através do bico da impressora, permitindo a formação precisa da estrutura na geometria desejada.

Na seção suplementar ao final do artigo está a tabela 1, que indica a nomenclatura usada para identificar todos os *scaffolds* usados nesta pesquisa.

2.4. Dip-coating

O recobrimento foi realizado por imersão dos *scaffolds* em solução de hidroxiapatita (HAp) e solução de PVA (a três concentrações 1 %, 5 % e 10% m/v), seguindo o processo da técnica de *dip-coating* (CHAUVIN et al., 2024; MAVIS; CÜNEYT; TAS,*, 2000). As amostras foram imersas por 10 minutos, retiradas de forma manual, secas por 10 minutos e submetidas a cinco ciclos de recobrimento. Após a última imersão, realizou-se tratamento térmico para densificação da camada e melhoria da adesão. A espessura do filme foi controlada pelo número de ciclos e pela viscosidade da solução. Todo o experimento foi realizado a temperatura ambiente. A efetividade do recobrimento foi avaliada por MEV e estereomicroscopia.

Durante o procedimento da técnica de dipcoating foi utilizado como equipamento, principalmente um agitador magnético de bancada IKA® C-MAG HS.

2.5. Caracterização

A caracterização dos *scaffolds* foi conduzida por diferentes técnicas complementares. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia superficial e a uniformidade do recobrimento. A estereomicroscopia foi realizada com o

auxílio de um estereomicroscópio (Olympus SZX 16, Japão), que possibilitou a inspeção macroscópica da integridade estrutural e da distribuição do filme depositado. Para as amostras recobertas, a pH-metria permitiu monitorar a variação do pH do meio de cultura DMEM (*Dulbecco's Modified Eagle Medium*) ao longo do tempo, fornecendo uma indicação indireta da taxa de liberação iônica.

2.5.1. Estudo cinético da liberação de íons

O comportamento de liberação iônica foi avaliado pela imersão das amostras em DMEM, sob temperatura (25°C) e agitação controladas. O pH foi monitorado com o auxílio de um PHmetro de bancada Simpla pH140 em intervalos regulares por pH-metria, permitindo comparar amostras recobertas e não recobertas.

As medições foram realizadas durante um período total de 7 dias. Nos primeiros 15 minutos, o pH foi registrado a cada 5 minutos; até completar 1 hora, as medições foram feitas a cada 15 minutos; entre 1 e 4 horas, os registros foram realizados a cada hora. Após esse período inicial, as medições passaram a ser feitas uma vez ao dia, com intervalo de 24 horas entre cada registro.

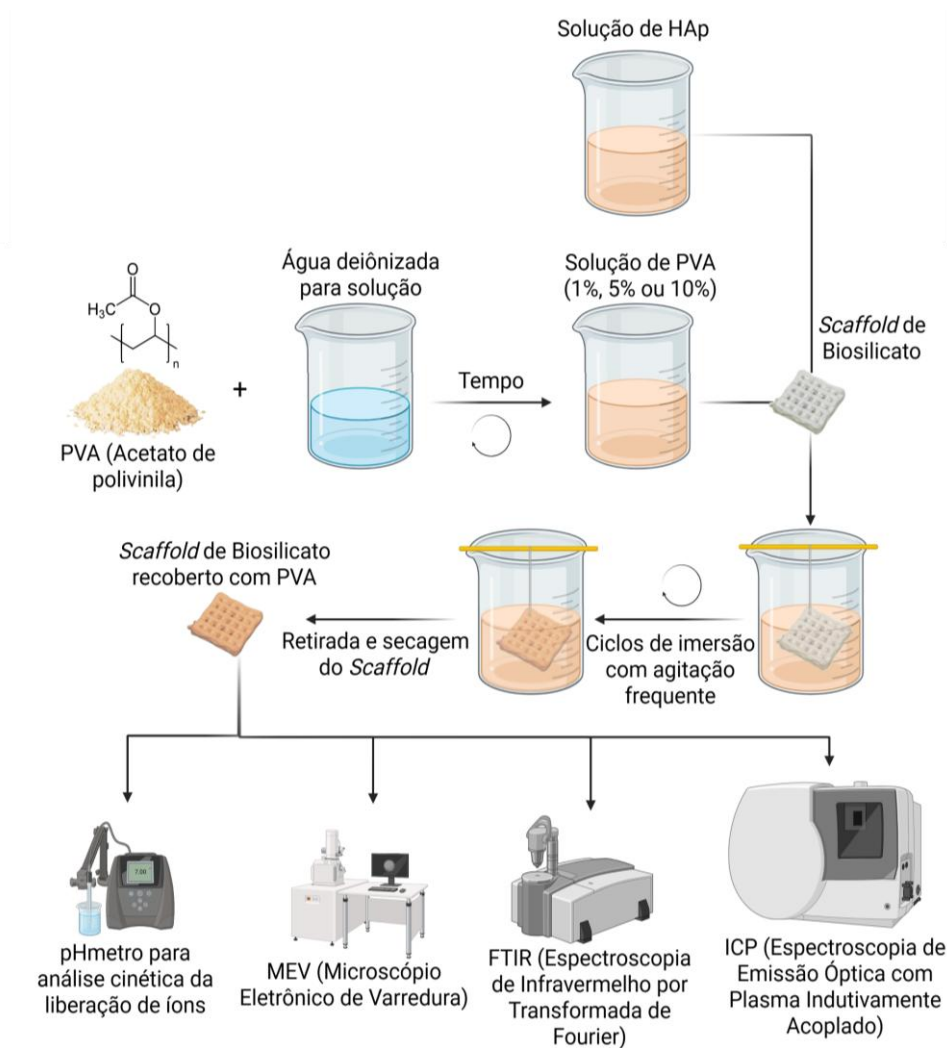


Figura 01 - Metodologia do processo de *dip-coating* para recobrimento de amostras cobertas com PVA e caracterizações

2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas com o auxílio de um equipamento Tescan MIRA 3. As amostras tem sido subsequencialmente recobertas com ouro, em um sputtering de pulverização catódica (BALTEC modelo BALZERS SCD 050). Com o objetivo de avaliar a morfologia superficial e a uniformidade do recobrimento dos *scaffolds* de Biosilicato®. Considerando que tanto a matriz vítrea quanto os recobrimentos de PVA e HAp apresentam caráter não condutor, foi necessário realizar a metalização das amostras para evitar o acúmulo de cargas elétricas durante a análise. Para isso, cada amostra foi recoberta com uma fina camada de ouro depositada por sputtering, garantindo adequada condutividade elétrica e melhor qualidade de imagem. Após esse preparo, as micrografias foram obtidas em diferentes ampliações, possibilitando observar a topografia superficial, a presença de fissuras, heterogeneidades e a distribuição das camadas de recobrimento.

3. Resultados e Discussão

3.1. MEV

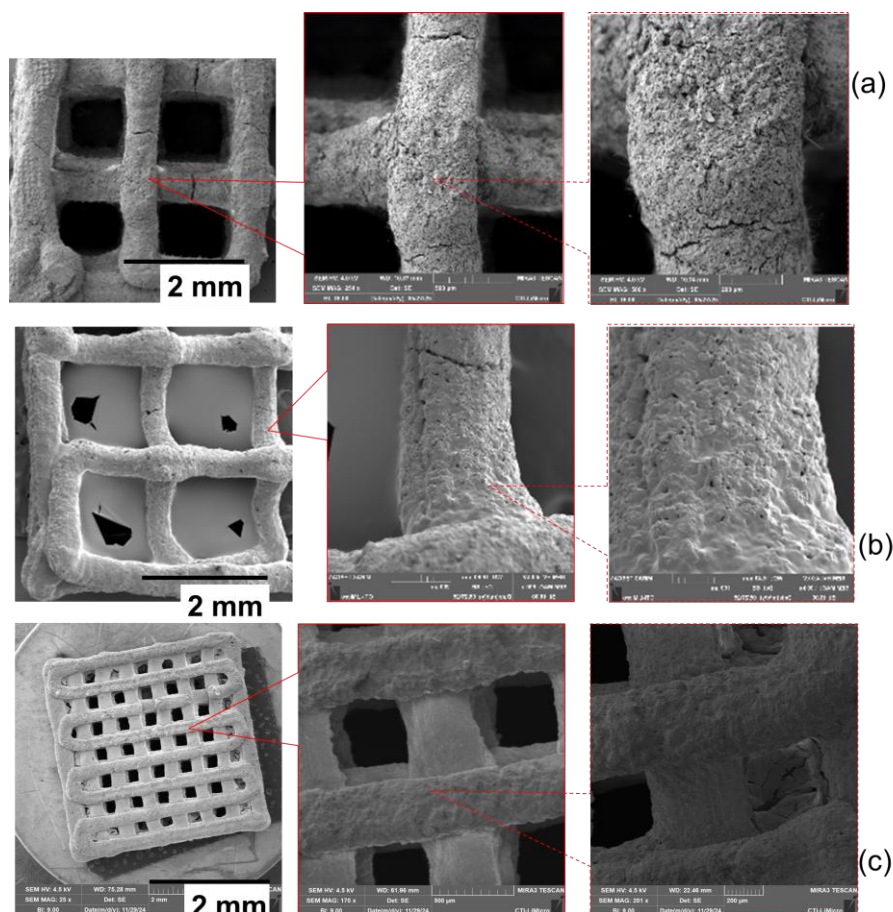


Figura 02: (a) MEV de *scaffolds* (em crescentes ampliações) de Biosilicato sem recobrimento; (b) recoberto com PVA [5%]; e (c) recoberto com HAp.

Na imagem (a), correspondente ao *scaffold* sem recobrimento, observa-se a superfície característica do biosilicato sinterizado, com presença de microporosidade irregular e regiões de maior rugosidade. Essa morfologia favorece a bioatividade, mas, ao mesmo tempo, expõe diretamente a matriz vítrea ao meio aquoso, resultando em dissolução acelerada e liberação abrupta de íons.

Na micrografia (b), referente ao recobrimento com PVA, verifica-se a formação de uma película contínua recobrindo a superfície. O PVA atuou como barreira física, reduzindo a exposição direta da matriz ao meio. Apesar disso, nota-se a presença de regiões com recobrimento heterogêneo, evidenciada por variações de espessura e pequenas fissuras na película, características comuns a polímeros submetidos a processo de dip-coating. Essa

cobertura parcial pode explicar diferenças intermediárias na liberação iônica observada posteriormente.

Já a imagem (c), correspondente ao *scaffold* recoberto com hidroxiapatita, evidencia uma camada granular bem distribuída, preenchendo irregularidades superficiais do biosilicato. A deposição de HA resultou em aumento da rugosidade superficial, o que pode favorecer a adesão e proliferação celular. Diferentemente do PVA, a hidroxiapatita formou uma cobertura mais estável, com melhor ancoragem ao substrato cerâmico, possivelmente devido ao tratamento térmico pós-recobrimento, que promoveu sinterização parcial da camada.

Comparando os três casos, observa-se que o recobrimento via dip-coating, especialmente com HA, modificou significativamente a topografia superficial dos *scaffolds*, aumentando a homogeneidade e o potencial de bioatividade, além de oferecer maior controle sobre a interface material/meio de cultura. Esses resultados corroboram estudos prévios da literatura que apontam o dip-coating com cerâmicas bioativas como estratégia eficaz para melhorar a estabilidade e o desempenho biológico de *scaffolds* cerâmicos (Wang et al., 2018; Chauvin et al., 2024).

3.2. Estereomicroscópio

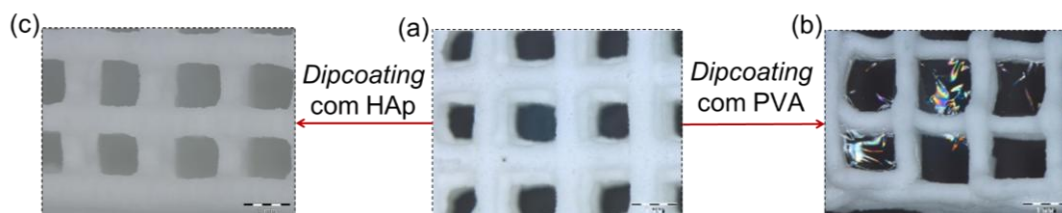


Figura 03: estereomicroscopia de scaffolds de biosilicato sem recobrimento (a), recoberto com PVA [5% m/v] (b) e recoberto com hidroxiapatita (c)

Na imagem (a), referente ao *scaffold* sem recobrimento, observa-se a estrutura tridimensional característica do biosilicato, com macroporos interconectados e boa definição geométrica resultante do processo de impressão 3D. A superfície apresenta-se homogênea, mas sem evidências de qualquer camada adicional.

Na micrografia (b), correspondente ao *scaffold* recoberto com PVA, é possível identificar visualmente a formação de um filme polimérico sobre a superfície e parcialmente preenchendo os macroporos. Essa modificação evidencia a efetividade do dip-coating na deposição do polímero, mesmo em regiões de difícil acesso, confirmando a boa molhabilidade da solução de PVA [5% m/v]. A presença desse recobrimento tende a atuar como barreira física inicial, reduzindo a taxa de dissolução da matriz vítrea.

Já na imagem (c), referente ao *scaffold* recoberto com hidroxiapatita, não foram observadas alterações visuais significativas quando comparada ao *scaffold* sem recobrimento. A ausência de contraste perceptível sugere que a camada depositada de HA é muito fina ou que a morfologia superficial resultante não é facilmente distinguível em

escala macroscópica. Esse resultado indica que, ao contrário do PVA, o recobrimento cerâmico por HA não é claramente identificável a olho nu, exigindo técnicas de maior resolução, como MEV e FTIR, para confirmar sua deposição e distribuição sobre a superfície do *scaffold*.

Portanto, enquanto a estereomicroscopia se mostrou adequada para a avaliação preliminar do recobrimento polimérico, sua sensibilidade é limitada para a detecção de filmes cerâmicos finos. Essa observação reforça a necessidade do uso combinado de técnicas de caracterização para uma análise abrangente da efetividade do recobrimento via *dip-coating*.

3.3. Estudo cinético da liberação de íons através de pH-metria

Além de suas reconhecidas propriedades bioativas, o Biosilicato também apresenta efeito antibacteriano (BACKES et al., 2019; MAGALHÃES et al., 2023). Segundo Stoor et al. (1998), esse comportamento decorre da liberação de íons cálcio e sódio durante a dissolução do material, promovendo aumento da pressão osmótica e elevação do pH. Embora tais alterações favoreçam a eliminação de microrganismos patogênicos (MARTINS et al., 2011), representam uma limitação em aplicações de cultura celular, nas quais a manutenção de um pH próximo da neutralidade é essencial para a sobrevivência e proliferação celular. Os resultados de citotoxicidade (MTT) confirmam essa restrição, mostrando que vidro, vitrocerâmico e scaffold reduziram a viabilidade das células NIH3T3 em concentrações elevadas, ultrapassando o limite de 30% de morte celular estabelecido pela ISO 10993-5:2009 (MATTOS et al., 2024). Esses achados reforçam a importância do controle rigoroso do pH em aplicações biomédicas envolvendo o Biosilicato.

A Figura 04 apresenta a variação do pH do meio de cultura (DMEM) em função do tempo de imersão para as amostras de biosilicato em pó, em disco e na forma de *scaffolds* sinterizados a 700 °C e 900 °C, comparadas ao *scaffold* recoberto com hidroxiapatita. Observa-se que as amostras sem recobrimento apresentaram os maiores aumentos de pH, o que indica intensa dissolução da matriz vítrea e consequente liberação acelerada de íons (Na^+ e Ca^{2+}). Esse comportamento tende a comprometer a viabilidade celular devido à rápida alcalinização do meio. Por outro lado, o recobrimento com hidroxiapatita resultou em desempenho superior, evidenciado pela estabilização do pH em torno de 9,7–9,8 após as primeiras 24 h. Esse efeito pode estar associado à dissolução inicial de espécies de fosfato da HAp, seguida pela formação de uma camada mais estável de fosfato de cálcio sobre a superfície, que restringe a lixiviação subsequente de íons do biosilicato.

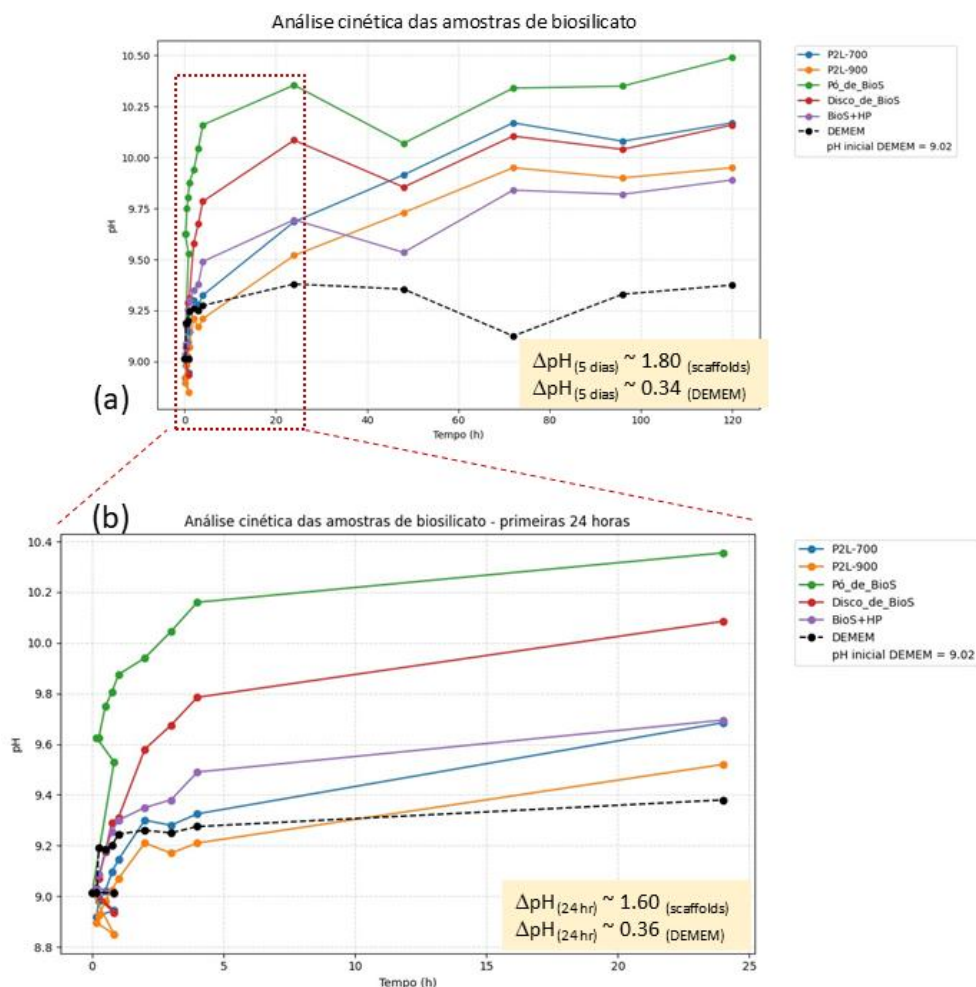


Figura 04: Gráfico referente ao estudo cinético da liberação de íons de amostras de biosilicato sem recobrimentos e recoberta com HAp

Na Figura 05 são apresentados os resultados referentes aos *scaffolds* recobertos com PVA em diferentes concentrações (1%, 5% e 10%) e temperaturas de sinterização (700 °C e 900 °C). Nota-se que, em todos os casos, o recobrimento polimérico promoveu uma redução significativa na elevação do pH, mantendo a variação dentro de uma faixa mais estável e próxima ao valor inicial do meio ($\approx 9,0$). Esse comportamento evidencia o efeito do PVA como barreira difusa, restringindo o contato direto entre o meio e a matriz vítrea. Entre as condições analisadas, destaca-se o *scaffold* recoberto com PVA [5%] sinterizado a 900 °C (PV5-900), que apresentou o melhor desempenho no controle da liberação iônica, com valores de pH mais estáveis ao longo do tempo.

O DMEM controle manteve variações mínimas ao longo do tempo, confirmando que as alterações observadas nas demais condições são decorrentes da interação entre o meio e os *scaffolds*.

De forma geral, os resultados confirmam que tanto o recobrimento cerâmico com HAP quanto o polimérico com PVA foram capazes de mitigar a liberação abrupta de íons do biosilicato. Entretanto, observa-se que o PVA, especialmente na condição PV5-900, proporcionou maior estabilidade química, enquanto a HAP contribuiu para reforçar a bioatividade por meio da formação de uma camada de fosfato de cálcio. Esses dados corroboram a análise morfológica, na qual a cobertura polimérica apresentou maior uniformidade em comparação com a deposição de HA, refletindo diretamente no desempenho frente à dissolução iônica.

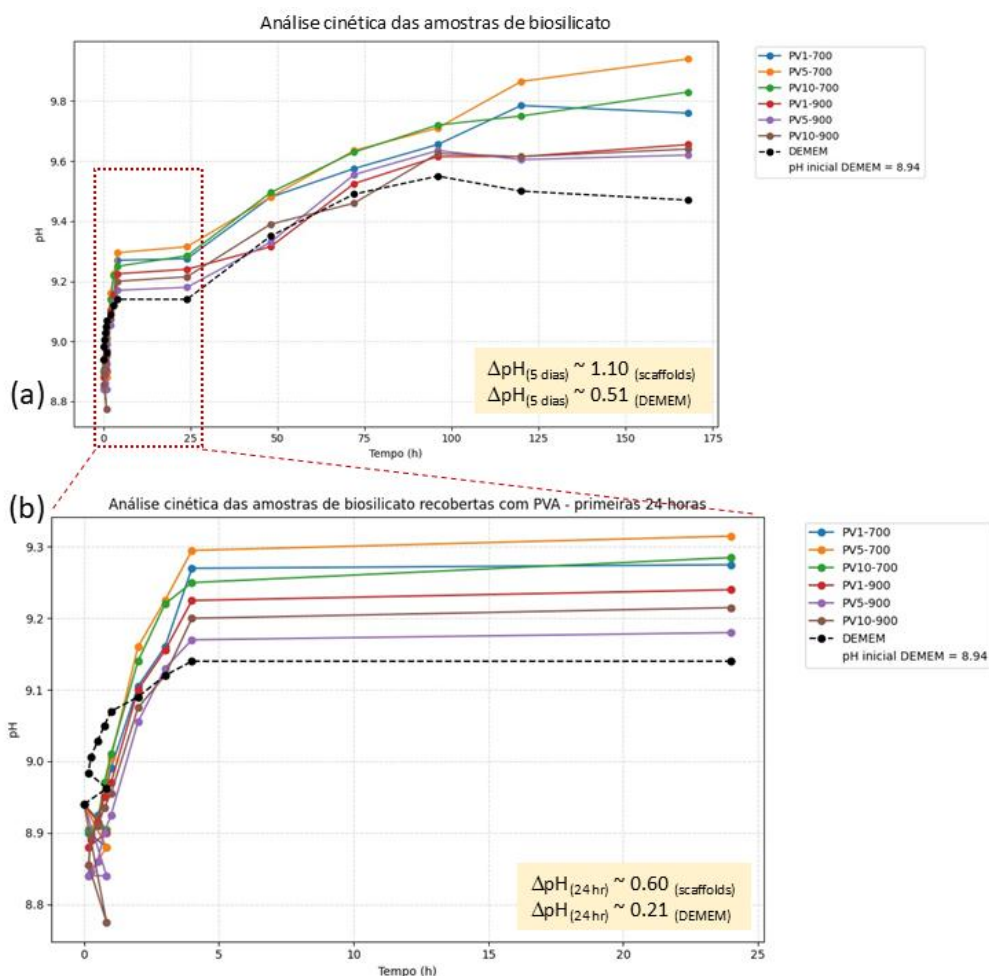


Figura 05: Gráfico referente ao estudo cinético da liberação de íons de *scaffolds* de biosilicato recobertas com PVA

4. Conclusão

O presente trabalho demonstrou que o recobrimento de *scaffolds* de Biosilicato® por meio da técnica de dip-coating constitui uma estratégia eficaz para controlar a liberação iônica sem comprometer a estrutura tridimensional do material. As análises morfológicas evidenciaram que a deposição de hidroxiapatita resultou em uma camada bem uniforme,

capaz de reduzir parcialmente a liberação dos íons e contribuir para o aumento da rugosidade superficial, favorecendo a bioatividade. Por sua vez, os recobrimentos com PVA formaram barreiras difusas uniformes, que se mostraram mais eficientes na estabilização do pH do meio, especialmente na condição de PVA [5%] sinterizado a 900 °C, a qual apresentou o melhor desempenho no controle da liberação de íons.

Dessa forma, os resultados obtidos confirmam que a combinação de recobrimentos poliméricos e cerâmicos pode atuar de forma complementar, sendo o PVA mais efetivo no controle da dissolução inicial do biosilicato, enquanto a hidroxiapatita potencializa a bioatividade da superfície. Tais resultados reforçam o potencial do dip-coating como técnica de modificação superficial de *scaffolds* bioativos, abrindo perspectivas para sua aplicação em estratégias avançadas de engenharia de tecidos ósseos e medicina regenerativa.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas PCI/PIBIC (313749/2025-6 e 124485/2024-3), à bolsa CTI/FUNCATE (949575-2023) e à empresa VETRA pela doação do Biosilicato®.

6. References

BACKES, E. H. et al. Analysis of the degradation during melt processing of pla/biosilicate® composites. *Journal of Composites Science*, v. 3, n. 2, 2019.

CHAUVIN, A. et al. Hydroxyapatite-Based Coatings on Silicon Wafers and Printed Zirconia. *Journal of Functional Biomaterials*, v. 15, n. 1, 1 jan. 2024.

DAGUANO, J. K. M. B. et al. Shear-thinning sacrificial ink for fabrication of Biosilicate® osteoconductive scaffolds by material extrusion 3D printing. *Materials Chemistry and Physics*, v. 287, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126286>.

HORKAVCOVÁ, D. et al. Development of adhesive, bioactive and antibacterial titania sol-gel coating on titanium substrate by dip-coating technique. *Coatings*, v. 11, n. 2, p. 1–8, 1 fev. 2021.

MAGALHÃES, G. DE A. P. et al. Effect of Biosilicate® Addition on Physical–Mechanical and Biological Properties of Dental Glass Ionomer Cements. *Journal of Functional Biomaterials*, v. 14, n. 6, 1 jun. 2023.

MARTINS, C. H. G. et al. Assessment of antimicrobial effect of Biosilicate® against anaerobic, microaerophilic and facultative anaerobic microorganisms. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 22, n. 6, p. 1439–1446, jun. 2011.

MATTOS, Ana Sonia. Desenvolvimento de scaffolds de um vitrocerâmico do sistema Li₂O. ZrO₂. SiO₂. Al₂O₃ com propriedades biotivas para entrega de medicamentos na regeneração óssea. 2024.

MAVIS, B.; CÜNEYT, A.; TAS,*, T. Dip Coating of Calcium Hydroxyapatite on Ti-6Al-4V Substrates. *J. Am. Ceram. Soc.* [s.l.: s.n.].

RITWIK, A. et al. Development of thin-film hydroxyapatite coatings with an intermediate shellac layer produced by dip-coating process on Ti6Al4V implant materials. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 19, n. 2, p. 597–605, 1 mar. 2022.

SANTOS, K. F. et al. Rheological study of PEG-Laponite-alginate composite hydrogels aiming 3D extrusion-based printing. *Revista Materia*, v. 27, n. 2, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620220002.1374>.

SCHEMITSCH, E. H. Size Matters: Defining Critical in Bone Defect Size! *Journal of Orthopaedic Trauma*, v. 31, p. S20–S22, 1 out. 2017.

WANG, J. et al. Fabrication and preliminary biological evaluation of a highly porous biphasic calcium phosphate scaffold with nano-hydroxyapatite surface coating. *Ceramics International*, v. 44, n. 2, p. 1304–1311, 1 fev. 2018.

XU, Z. et al. Strong mineralization ability of strontium zinc silicate: Formation of a continuous biomimetic mineralized layer with enhanced osteogenic activity. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 176, p. 420–430, 1 abr. 2019.

7. Material Complementar

Tabela S1: Significado das siglas presentes na legenda do gráfico representado pelas figuras 04 e 05.

P2L-700	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 700°C
P2L-900	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 900°C
BioS+HAp	<i>Scaffold</i> de Biosilicato recoberto com Hidroxiapatita
DMEM	Meio de cultura DMEM (<i>Dulbecco's Modified Eagle Medium</i>)
PV1-700	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 700°C recoberto com PVA [1%]
PV5-700	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 700°C recoberto com PVA [5%]
PV10-700	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 700°C recoberto com PVA [10%]
PV1-900	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 900°C recoberto com PVA [1%]
PV5-900	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 900°C recoberto com PVA [5%]
PV10-900	<i>Scaffold</i> de Biosilicato sinterizado a 900°C recoberto com PVA [10%]

XXVII Jornada de Iniciação Científica do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer - JICC'2025
PIBIC/CNPq/CTI - Outubro de 2025 – Campinas – São Paulo